E. SALKOWSKI

PRACTICUM

der

PHYSIOLOGISCHEN UND PATHOLOGISCHEN CHEMIE

Dritte Auflage


22102081527

PRACTICUM

DER

PHYSIOLOGISCHEN UND PATHOLOGISCHEN CHEMIE.

DRITTE VERMEHRTE AUFLAGE.

PRACTICUM

DER

PHYSIOLOGISCHEN UND PATHOLOGISCHEN

CHEMIE

NEBST EINER

ANLEITUNG ZUR ANORGANISCHEN ANALYSE FÜR MEDICINER

VON

DR. E. SALKOWSKI,

PROF. e. o. AN DER UNIVERSITÄT, GEH. MED-RAT UND VORSTEHER DER CHEMISCHEN ABTEILUNG DES PATHOLOGISCHEN INSTITUTS ZU BERLIN.

DRITTE VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT UND EINER SPECTRALTAFEL IN BUNTDRUCK.

BERLIN 1906.

VERLAG VON AUGUST HIRSCHWALD.

N.W. UNTER DEN LINDEN 68.

Inhalt.

Quantitative Analyse.

Erklärung einiger Abkürzungen.

cm = Centimeter.
mm = Millimeter.
l = Liter.
ccm = Cubikcentimeter.
g = Gramm.
mg = Milligramm.

Vorwort zur ersten Auflage.

Das vorliegende Buch ist hervorgegangen aus einer vor einer Reihe von Jahren von mir verfassten, als Manuscript gedruckten Anleitung zur anorganischen Analyse und geschriebenen tabellarischen Uebersichten, welche von den Laboranten benutzt bezw. abgeschrieben wurden. Beide Teile liegen hier in einer etwas erweiterten Form vor.

Der anorganische Teil beansprucht nicht, etwas von der üblichen Anleitung zur anorganischen Analyse wesentlich Abweichendes zu bieten. Die anorganische Analyse ist so ausgebildet, dass der Gang derselben in den Grundzügen allgemein feststeht; für einzelne specielle Zwecke sind allerdings mehrere Methoden neben einander in Gebrauch; der Umstand, dass dieses Sachverhältniss seit langen Jahren besteht und die eine Methode die andere nicht zu verdrängen vermocht hat, zeigt, dass keiner derselben ein entscheidender Vorzug vor der anderen eingeräumt werden kann; für diese Fälle ist diejenige Methode gewählt worden, welche an die Geschicklichkeit des Arbeitenden geringere Anforderungen stellt. Die anorganische Analyse ist hauptsächlich darum in das Buch aufgenommen worden, weil die Uebungen in derselben meines Erachtens eine unentbehrliche Grundlage für alles chemische Arbeiten — auch für den Mediciner bilden und dem Zuhörer nicht zugemutet werden sollte, für dieselbe noch

ein besonderes Buch anzuschaffen. Mehr als sonst üblich ist in der vorliegenden Anleitung zur anorganischen Analyse das didaktische Moment der analytischen Uebungen berücksichtigt worden. Abweichend ist ferner die Behandlung der sogenannten „Vorprüfungen“. Einmal ist der Umfang derselben erheblich reduciert. Die Vorprüfungen ergeben dem, welcher bereits über ein erhebliches Mass chemischer Kenntnisse verfügt, unschätzbare Fingerzeige, der Anfänger vermag dagegen die Ergebnisse derselben meistens nicht zu deuten, oder er zieht selbst falsche Schlüsse aus denselben, welche ihn zu vorgefassten irrtümlichen Meinungen bringen. Ferner lasse ich, abweichend von dem sonst Ueblichen, die Vorprüfungen erst nach Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse anstellen; dadurch werden die Schlussfolgerungen wesentlich erleichtert.

Der zweite Teil soll zum Nachschlagen in zweifelhaften Fällen dienen, zu Wiederholungen und zur Ausfüllung etwaiger Arbeitspausen. Ein systematisches Durcharbeiten der Reactionen der Metalle und Säuren hat nach meinen Erfahrungen wenig Wert. Es wirkt ungemein ermüdend und der Lernende hat — Ausnahmen zugegeben — keinen Gewinn davon, die Reactionen prägen sich dem Gedächtnis nicht ein.

Mehr als über den anorganischen Teil habe ich über den physiologisch-chemischen zu sagen.

Zunächst möchte ich betonen, dass das Buch ein durchaus elementares sein soll, möglichst wenig voraussetzt, und dass es den Zweck verfolgt, dem Laboranten den Lehrer, soweit dieses eben möglich ist, zu ersetzen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die Breite der Darstellung in den ersten Kapiteln verständlich und gerechtfertigt. Von diesem Standpunkt aus ist es auch erklärlich, dass die Darstellung und Untersuchung mehrerer wichtiger Körper, wie die des Nucleins und der Nucleinsäure, wenngleich sich Hinweise auf dieselben an manchen Stellen des Buches finden, nicht Aufnahme gefunden haben:

sie sind für den Anfänger zu schwierig. Andere Körper sind fortgeblieben, weil sie zu bedeutende Quantitäten von Untersuchungsmaterial erfordern und die Arbeit zu sehr ins Grosse geht: aus diesem Grunde fehlen z. B. die Xanthinkörper des Harns.

Meine Idee war ursprünglich, dass jeder Laborant bei der Bearbeitung eines bestimmten Untersuchungsobjectes alles das durchmachen soll, was in den einzelnen Kapiteln angeführt ist. Ueber diesen ersten Plan bin ich allerdings an einigen Stellen hinausgegangen, meine ursprüngliche Absicht wird sich in Folge dessen nicht durchweg durchführen lassen, vielmehr wird dem Lehrer überlassen bleiben müssen, was er in den einzelnen Kapiteln für wichtig, was für weniger wichtig hält. Namentlich sind die quantitativen Bestimmungen nur für Denjenigen berechnet, der sich eingehender mit der Sache zu beschäftigen beabsichtigt. Dieses geht auch schon aus der kurzen Fassung der Beschreibung hervor. Ebenso wird nicht jeder Mediciner Zeit genug haben, sämtliche Kapitel durchzuarbeiten.

Man kann verschiedener Ansicht darüber sein, was einen grösseren Nutzen gewährt, die eingehende Durcharbeitung nur einiger Kapitel, oder die weniger gründliche einer grösseren Zahl. Dass dass erstere Verfahren einen grösseren Gewinn für die chemische Ausbildung gewährt, namentlich für die Fähigkeit, selbstständig zu arbeiten, ist nicht zweifelhaft. Aber man darf doch auch nicht aus den Augen lassen, dass die practische Beschäftigung mit der physiologischen und pathologischen Chemie für den Mediciner auch nach einer andern Seite hin bedeutungsvoll ist. Wer einmal aus einem Organ oder einer Flüssigkeit des Körpers die einzelnen Bestandteile selbst isoliert und die wesentlichsten Eigenschaften dieser selbst festgestellt hat, hat von der Zusammensetzung derselben eine ganz andere Vorstellung, als Derjenige, an welchem die Objecte nur bei der Vorlesung von Weitem vorüber-

gewandert sind oder der sie gar, was auch nicht selten vorkommt, nur aus Büchern kennt. Die chemische Untersuchung der Organe und Flüssigkeiten des Körpers soll dem Mediciner eine gewisse Summe positiver Kenntnisse und Vorstellungen übermitteln, nicht nur seine Fähigkeit, chemisch zu arbeiten, ausbilden. Von diesem Standpunkt aus darf man die Zahl der durchzuarbeitenden Untersuchungsobjecte auch wiederum nicht zu klein bemessen.

Alle diese Erörterungen haben freilich so lange geringeres Interesse, als doch nur ein nicht sehr grosser Teil der Mediciner practisch chemisch arbeitet. Hoffentlich ist die Zeit, da sich dieses ändert, nicht allzufern; freilich wird es dazu noch erheblicher staatlicher Aufwendungen bedürfen, nicht allein in Bezug auf Ausrüstung von Arbeitsplätzen, sondern auch in Bezug auf Hülfskräfte für den Unterricht, deren Anzahl in einem für Mediciner bestimmten Laboratorium weit grösser bemessen werden muss, als in einem für Chemiker bestimmten.

Was die Reihenfolge der Untersuchungsobjecte betrifft, so ist sie an sich ziemlich irrelevant. Ich pflege mit dem Kapitel „Milch“ beginnen zu lassen, einerseits, weil diesem Gegenstand erfahrungsgemäss in der Regel ein grösseres Interesse entgegengebracht wird, andererseits, weil so der Arbeitende gleich am Anfang Repräsentanten einer jeden der drei grossen Gruppen der Nährstoffe kennen lernt; allerdings muss zugegeben werden, dass die Untersuchung der Milch mehr Schwierigkeiten bietet, wie manche andere.

Naturgemäss habe ich auch in dem vorliegenden Buche das Kapitel Milch vorangestellt, dasselbe ist als „erstes“ Kapitel erklärlicherweise etwas umfangreicher ausgefallen; ich würde anempfehlen, wenigstens für die ersten Kapitel die von mir gewählte Reihenfolge beizubehalten.

Für die Wahl der Methoden sind verschiedene Gesichtspunkte massgebend gewesen: leichte Ausführbarkeit und geringer Kostenaufwand standen dabei im Vorder-

grund. Aus letzterem Grunde ist auch die Quantität der Untersuchungsobjecte nicht grösser gewählt worden, als mir unbedingt nötig schien. Mit wenigen Ausnahmen habe ich alle angegebenen qualitativen Methoden nochmals ad hoc durchgeprüft. Dies war schon aus dem Grunde erforderlich, weil sich nur so die Zahlenangaben für die Quantität der Lösungsmittel und sonstigen Reagentien bei den einzelnen Darstellungen gewinnen liessen, welche man fast durchweg angegeben finden wird. Ob ich in diesem Punkt Beifall finden werde, ist mir allerdings zweifelhaft. Wenn man Methoden für Anfänger beschreibt, befindet man sich in einem schwierigen Dilemma; zu genaue Angaben verleiten nur zu leicht zu einer gedankenlosen mechanischen Ausführung der Vorschrift und ein grosser Teil des Nutzens der Arbeit geht damit verloren. Andererseits führt eine weniger genaue Beschreibung häufig zu Zeitverlust und Vergeudung von Material. Dass es mir überall gelungen sei, zwischen dem Zuviel und Zuwenig die richtige Mitte zu treffen, wage ich kaum zu hoffen.

Endlich wird der Leser noch eine Inconsequenz in der Anführung von Namen und Quellen finden. Auch diese habe ich zu rechtfertigen. Namen für Methoden habe ich mitunter fortlassen müssen, weil die Methode nicht genau in der vom Autor angegebenen, sondern in einer etwas veränderten Form oder mit kleinen Abänderungen beschrieben ist und ich befürchten musste, dass der betreffende Autor die Urheberschaft der ein wenig modificierten Methode ablehnen würde; ich hoffe übrigens, dass man manche Abänderungen der gewohnten Methoden nicht allein als solche, sondern auch als Verbesserungen anerkennen wird. — Citate sind namentlich da angeführt worden, wo die Methode von besonderer Wichtigkeit oder noch nicht allgemein anerkannt ist, oder endlich, wo der Gegenstand nach Plan und Anlage des Buches nur kurz behandelt werden konnte; in diesem Falle, um dem Leser, der sich für den Gegenstand interessiert, behülflich zu sein.

Dass das Buch nicht die Absicht hat, ausführliche Hand- und Lehrbücher zu ersetzen, wie z. B. das Handbuch von Hoppe-Seyler, oder mit diesen in Concurrenz zu treten, brauchte ich eigentlich nicht zu sagen, dennoch scheint es mir zweckmässig, dieses nochmals hervorzuheben, um der Beurteilung von falschen Voraussetzungen aus vorzubeugen.

Berlin, im Juli 1893.

E. Salkowski.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Plan und Anordnung sind in der zweiten Auflage im Wesentlichen dieselben geblieben, die quantitativen Untersuchungen sind indessen aus practischen Rücksichten in einem besonderen Abschnitt zusammengefasst worden. Derselbe hat einige Erweiterungen erfahren, für welche das vielfach hervorgetretene Bedürfnis maassgebend war. Von dem Grundsatz, dass die Laboranten alle in dem Buch angegebenen Untersuchungen ausführen sollen, ist dabei allerdings abgegangen worden, wenigstens scheint mir das bezüglich der quantitativen Untersuchungen nicht erforderlich. Die Fortschritte der Wissenschaft sind selbstverständlich bis auf die neueste Zeit berücksichtigt worden. Zahlreiche kleine Verbesserungen hat der jahrelange Gebrauch des Buches im Laboratorium naturgemäss herbeigeführt.

Trotz des wesentlich vermehrten Inhaltes ist es durch einen anderen Satz und stärkere Anwendung von Petit-Druck erreicht worden, dass der Umfang des Buches nicht gewachsen ist.

Berlin, im April 1900.

E. Salkowski.

Vorwort zur dritten Auflage.

Wesentliche Umgestaltungen in der dritten Auflage vorzunehmen, habe ich keine Veranlassung gefunden, an zahlreichen Stellen sind indessen neue Reactionen und Verfahren aufgenommen worden, namentlich im quantitativen Teil. In dieser Hinsicht wird der Leser vielleicht Dieses oder Jenes vermissen. Zur Erklärung dieses Umstandes möchte ich ebenso, wie schon in der ersten Auflage darauf hinweisen, dass Zweck und Ziele des Practicums eine gewisse Auswahl notwendig machen. Hierzu nötigte auch die Rücksicht auf den zugemessenen Raum. Hinzugekommen sind zwei kurze Kapitel: „Autolyse der Organe" und „Alkoholische Gährung".

Durch Fortlassung einiger minder wichtiger, z. T. veralteter Methoden und bessere Ausnutzung des Raumes im quantitativen Teil ist es erreicht worden, dass der Umfang des Buches trotz des neu Aufgenommenen nur ganz unwesentlich gewachsen ist.

Herrn Privatdocent Dr. Neuberg für seine freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen, ist mir ein Bedürfnis.

Berlin, im April 1906.

E. Salkowski.

Qualitative Analyse.

I.

Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer Verbindungen.

Einleitung.

Die qualitative Analyse soll uns Auskunft geben über die chemische Zusammensetzung einer jeden beliebigen zur Untersuchung vorliegenden anorganischen Substanz. Diese Auskunft ist im Allgemeinen nicht als eine genügende anzusehen, wenn sie nur besagt, welche Elemente in der Substanz vorhanden sind, in der bei Weitem grössten Mehrzahl der Fälle ist es vielmehr auch erforderlich, festzustellen, ob diese Elemente als solche vorliegen oder in Verbindung mit einander und wenn letzteres der Fall, so ist die Natur dieser Verbindung zu ermitteln. Wir würden z. B. sehr wenig über die Natur einer Verbindung oder eines Substanzgemisches wissen, wenn wir durch die Analyse nur erfahren würden, dass in ihr Schwefel enthalten ist, da dieser Schwefel in den allerverschiedensten Formen, als Schwefel, Schwefelmetall, thioschwefelsaures Salz, schweflige Säure oder ein Salz derselben, Schwefelsäure oder ein Salz derselben u. s. w. vorhanden sein kann. Es gilt also auch die Natur dieser Verbindung festzustellen. Da die meisten häufiger vorkommenden Verbindungen entweder den Charakter einer Säure oder einer Base oder eines Salzes haben, so läuft in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Untersuchung auf die Auffindung einer Base (Metalles) oder einer Säure resp. beider hinaus, welche natürlich auch in mehrfacher Anzahl vorhanden sein können. Es ist dabei aber nicht zu übersehen, dass auch Elemente als solche Objecte der Unter-

suchung sein können, auf die Anwesenheit derselben also zu achten ist.

Die Zahl der bekannten anorganischen Verbindungen ist nun eine so grosse, dass es fast unmöglich wäre, dieselben alle in einem Analysengange zu berücksichtigen. Ein solches Unternehmen würde aber auch ganz überflüssig sein, da viele derselben niemals in einem Naturobject vorkommen und die Untersuchung auf die seltener vorkommenden nur unter Verhältnissen erforderlich ist, in denen man Grund hat, ihre Anwesenheit zu vermuten und gleichzeitig Grund hat, die Untersuchung nach allen anderen Richtungen hin einzuschränken. Ein Analysengang, welcher sämtliche überhaupt bekannten Verbindungen berücksichtigte, würde somit keinen Zweck haben.

Für den Anfänger haben die analytischen Uebungen ausser der Erlernung der Analyse noch einen anderen Zweck: sie sollen ihn mit den chemischen Operationen und den am häufigsten vorkommenden chemischen Verbindungen bekannt machen und diejenigen Eigenschaften in ihm zur Entwicklung bringen, resp. ausbilden, welche für chemische Arbeiten jeglicher Art unbedingt erforderlich sind. Die Anleitung zur Analyse kann also ohne Schaden eine grosse Reihe chemischer Verbindungen unberücksichtigt lassen. Naturgemäss lässt sich für den Mediciner die Zahl der zu berücksichtigenden Verbindungen noch etwas weiter beschränken, da für ihn der Hauptzweck bei den Uebungen in der anorganischen Analyse in der Gewöhnung an chemisches Arbeiten und Denken zu sehen ist. Der in Folgendem ausgeführte Gang berücksichtigt folgende Metalle[1]: Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Silber, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zink, Aluminium, Eisen, Mangan, Chrom, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium und folgende Säuren: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, Chromsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Chlorsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure. Es ist ausserdem noch auf das Vorkommen einzelner Elemente in freier Form Rücksicht genommen worden.

---

1) In den Hauptzügen stimmen alle Analysengänge überein, nur in den Einzelheiten finden sich Differenzen: ohne grosse Schwierigkeiten würden sich dem hier benutzten Gange noch einige weitere Metalle einfügen lassen, namentlich Gold, Platin, Cadmium, Kobalt, Nickel.

I. Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

Die zur Untersuchung vorliegende Substanz kann entweder ein fester Körper oder eine Flüssigkeit sein. Scheinbar ist der letztere Fall der einfachere, da bei ihm eine notwendige vorbereitende Operation: „Die Auflösung der zu untersuchenden Substanz" in Fortfall kommt, tatsächlich aber ist er nicht der einfachere, da bei Flüssigkeiten auf eine Anzahl von Möglichkeiten Rücksicht zu nehmen ist, welche bei festen Körpern nicht bestehen. Es soll daher mit der Untersuchung fester Körper begonnen werden.

A. Die zu untersuchende Substanz ist ein fester Körper.

In jedem Falle muss die Substanz in Lösung gebracht werden, es handelt sich also in erster Linie um Feststellung der Löslichkeit. Man erhitzt eine Probe der Substanz im Reagensglas mit Wasser:

a) sie löst sich vollständig oder nahezu vollständig (bis auf eine unbedeutende Trübung). Man löst dann etwa die Hälfte der zur Verfügung stehenden resp. zur Analyse bestimmten Quantität in Wasser auf (im Reagensglas, Schale oder Kolben etc.) und untersucht die Lösung nach dem weiter unten (S. 9) angegebenen Gange für die in Wasser löslichen Substanzen auf Metalle. Leichte Trübungen der Lösung können vernachlässigt werden, jedoch muss dieselbe, falls sie getrübt ist, filtriert werden;

b) sie löst sich anscheinend nicht. Man filtriert ab und verdampft die Lösung in einem Schälchen auf dem Wasserbad. Bleibt dabei kein Rückstand, hat sich also nichts gelöst, so kann man nunmehr dazu übergehen, die Substanz mit Säuren zu behandeln. Bleibt aber beim Verdampfen ein Rückstand, so muss die ganze zur Analyse bestimmte Quantität der Substanz (mit Reservierung eines Teiles derselben) mit Wasser erhitzt und filtriert werden. Die Lösung wird dann nach dem Gange für die in Wasser löslichen Substanzen untersucht, ein Teil auf Metalle, ein anderer auf Säuren; zu letzterem Zwecke

wird die Lösung durch Eindampfen concentriert, ev. bis zur Trockne[1]).

Von dem in Wasser unlöslichen Rückstand resp. von der ursprünglichen Substanz, falls Wasser Nichts löst, sucht man Proben durch Säuren zu lösen und zwar versucht man zuerst immer, die Substanz durch Erwärmen mit Salzsäure zu lösen, anfangs mit verdünnter, dann mit stärkerer; wenn dieses nicht gelingt, wird eine neue Probe mit Salpetersäure erwärmt, führt auch dieses nicht zum Ziel, mit Salpeter-Salzsäure (Gemisch von 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure).

Diejenige Säure, welche sich am geeignetsten erwiesen hat, benutzt man zur Lösung der Substanz. Ein etwa bleibender Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt. Der Gang der Analyse ist etwas verschieden, je nachdem es sich um eine in Wasser oder eine in Säure lösliche Substanz handelt.

I. Untersuchung von in Wasser löslichen Verbindungen.

Bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, ist es in jedem Fall zweckmässig, gewisse orientierende Versuche vorzunehmen, durch welche oft viel Arbeit gespart wird, sog. „Vorprüfungen“:

1. Man erhitzt eine Probe der ursprünglichen Substanz im Glühröhrchen[2]) zuerst gelind, dann stärker: verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Teile desselben, so können nur Oxalsäure, oxalsaures Ammon, Ammonsalze anorganischer Säuren, Quecksilberverbindungen vorhanden sein, allenfalls auch arsenige Säure, doch ist diese in Wasser sehr wenig löslich[3]).

2. Man löst eine Probe der ursprünglichen Substanz in wenig Wasser unter Erwärmen im Reagensglas, setzt Natronlauge hinzu und erhitzt: bei Gegenwart von Ammon-

---

1) Die Untersuchung auf Säuren kann oft auch direct an der Substanz ausgeführt werden, ohne vorherige Behandlung mit Wasser.

2) Röhrchen von etwa 9 cm Länge und 6—7 mm lichtem Durchmesser, auf einer Seite rund zugeschmolzen.

3) Auf arsenigsaures Ammon (Ammoniumarsenit), Aluminiumchlorid und manche andere sublimierbare Verbindungen ist dabei nicht Rücksicht genommen.

salzen entwickelt sich Ammoniak, kenntlich an dem Geruch, Bläuung von feuchtem rotem Lacmuspapier (an die Mündung des Glases gehalten), Bildung von Nebeln an einem mit Salzsäure benetzten Glasstab (an die Mündung des Glases gehalten), Schwärzung eines mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (Mercuronitratlösung) befeuchteten Fliesspapierstreifens (Bildung von Mercuroammoniumnitrat $NH_2(Hg)_2NO_3$).

3. Man prüft die Reaction der wässerigen Lösung. Ist dieselbe stark alkalisch und trübt sich die Lösung an der Luft, stärker bei Einwirkung von Kohlensäure, so sind die Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium vorhanden; ist sie stark alkalisch, ohne dass die Lösung sich trübt, und tritt bei Zusatz von Salzsäure Aufbrausen ein, so rührt die alkalische Reaction von kohlensaurem Alkali her[1]).

Aufsuchung der Metalle (Basen).

Die Aufsuchung der Metalle beruht im Allgemeinen darauf, dass man auf die Lösungen gewisse Reagentien einwirken lässt, welche aus der Lösung einer Anzahl von Metallen unlösliche Verbindungen ausfällen, aus der Lösung anderer nicht. Man nennt diese Reagentien daher „Gruppenreagentien", die Reactionen „Gruppenreactionen". Hat man auf diesem Wege ermittelt, dass die vorhandenen Metalle in eine bestimmte Gruppe gehören, und die betreffende Gruppe isoliert, so handelt es sich nunmehr um die Erkennung der einzelnen Metalle innerhalb dieser Gruppe. Dies geschieht gleichfalls durch Zusatz bestimmter Agentien, welche auf die Metalle der betreffenden Gruppe in bestimmter Weise einwirken, entweder Niederschläge oder auffällige Farbenveränderungen der Lösung bewirken. Diese Reactionen sind entweder specifische, d. h. sie kommen einzig einem bestimmten Metall zu, so z. B. die blaue

1) In Lösungen von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat können nur Metalle der Gruppe IIa vorhanden sein. Die Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron sowie die Gegenwart von Natronhydrat neben dem kohlensauren Natron, die sich auf qualitativem Wege nicht feststellen lässt, erweitert den Kreis der möglichen Metalle sehr erheblich: es kann dann auch Kupfer (Spuren von Erdalkalien) sowie andererseits Blei, Zink, Aluminium vorhanden sein. — Enthält die Substanz ausser dem kohlensauren Natron auch Ammonsalze, so können auch Kupfer, Zink, Silber, Eisen als Oxydulverbindung (nicht Manganoxydul), Magnesium vorhanden sein. Man tut dann am besten, den Gang ganz durchzumachen.

Färbung, welche eine verdünnte Lösung eines Kupfersalzes bei Zusatz von Ammon annimmt, oder sind an sich nicht specifisch, sondern nur darum specifisch, weil vorher die Zugehörigkeit des Metalls zu einer bestimmten Gruppe festgestellt worden war: so gibt Schwefelsäure mit Bleisalzen einen unlöslichen weissen Niederschlag von Bleisulfat, ebenso aber auch mit Baryumsalzen. Hat man nun aber festgestellt, dass das Metall, in dessen Lösung Schwefelsäure diesen Niederschlag bewirkt, durch Schwefelwasserstoff fällbar ist resp. hat man es vorher durch diese Fällung isoliert und dann wieder gelöst, so beweist jetzt der Niederschlag, den Schwefelsäure in der (salpetersauren) Lösung hervorruft, unbedingt Blei. Der bei der Analyse eingeschlagene Gang wird so gewissermassen zu einem zweiten Erkennungsmittel, einer zweiten Reaction. Das Metall ist dann eben nicht nur durch seine Fällbarkeit durch Schwefelsäure charakterisiert, sondern gleichzeitig auch durch die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Ein solches Metall kann nur Blei sein[1]). Nicht immer aber ist die Erkennung des Metalls innerhalb der Gruppe durch eine Reaction direct möglich, es bedarf vielmehr oft noch einer Trennung innerhalb der „Gruppe", ehe die über Anwesenheit oder Abwesenheit eines Metalls entscheidende Reaction angestellt werden kann.

Als Fällungsmittel zur Gruppenbildung werden der Reihe nach angewendet: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak + Schwefelammonium (bei Gegenwart von Chlorammonium resp. Zusatz, wenn solches nicht ausreichend vorhanden), Ammoniumcarbonat. Der Zusatz „der Reihe nach" ist dahin zu verstehen, dass das folgende Reagens immer zu dem Filtrat von der Fällung[2]), welche das vorhergehende bewirkt hatte, hinzugesetzt wird. Es ist darnach ohne Weiteres einleuchtend, wie wichtig es ist, dass jedes zugesetzte Reagens seine Wirkung voll tut: es muss stets in einem gewissen

1) Schwefelsaures Silber, welches noch in Betracht kommen könnte, ist löslich in heissem Wasser.

2) Es fragt sich, ob auch die Waschwässer mit zur Analyse genommen werden sollen. Im Allgemeinen genügt es, das erste Waschwasser hinzuzunehmen; unter Umständen, wenn der Niederschlag sehr wenig Flüssigkeit zurückhält, ist auch dieses nicht einmal nötig. Unter Umständen muss dagegen auch das zweite, selbst dritte Waschwasser hinzugenommen werden. Die Flüssigkeit muss dann durch Eindampfen concentriert werden.

Ueberschuss vorhanden sein. Freilich darf der Ueberschuss nicht zu gross sein, da hierdurch die Analyse sehr erschwert werden kann. „Ueberschuss" bedeutet also nicht etwa schlechtweg „grosse Quantität", sondern, wenn die Vorschrift z. B. lautet: man setzt Ammoniak im Ueberschuss hinzu", so heisst das: „man setzt soviel Ammoniak hinzu, dass nach gutem Durchrühren der Mischung freies Ammoniak nachweisbar ist". Wie wichtig das „völlige Ausfällen" ist, erhellt aus nachstehendem Beispiel. Man habe eine Lösung eines Bleisalzes vor sich, man leitet zur Fällung des Blei's Schwefelwasserstoff ein, jedoch in unzureichender Quantität, filtriert ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak + Schwefelammonium, es entsteht auf's Neue ein schwarzer Niederschlag, es ist danach scheinbar auch noch ein Metall der Gruppe III vorhanden, während es sich tatsächlich nur um Reste von Blei handelt, welche der Fällung durch Schwefelwasserstoff entgangen sind. Es ist daher Regel, bei der Gruppenbildung sich stets davon zu überzeugen, dass das zur Fällung benutzte Reagens im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Metalle ordnen sich nach Massgabe der angewendeten Fällungsmittel in folgende Gruppen:

Gruppe I durch Salzsäure als Chloride fällbare Metalle: Silber (Ag), Quecksilber (Hg) in seinen Oxydulverbindungen, allenfalls auch Blei (Pb). „Silbergruppe".

Gruppe II durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen fällbare Metalle, und zwar

Gruppe IIa Metalle, deren Schwefelverbindungen unter Bildung löslicher Sulfosalze in Schwefelammon löslich sind: Arsen (As), Zinn (Sn), Antimon (Sb). „Arsengruppe".

Gruppe IIb Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammon nicht löslich sind: Quecksilber (Hg), Blei (Pb), [Silber (Ag)], Kupfer (Cu), Wismuth (Bi): „Kupfergruppe".

Gruppe III Metalle, die nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak + Schwefelammonium fällbar sind: Zink (Zn), Aluminium (Al), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Chrom (Cr): „Eisengruppe". Von diesen Metallen fallen Aluminium und Chrom als Hydroxyde (Oxydhydrate) aus, die übrigen als Schwefelverbindungen. Der Grund, warum diese Metalle nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, liegt darin,

dass ihre Schwefelverbindungen resp. Hydroxyde sehr leicht in Säuren löslich sind[1]).

Gruppe IV Metalle, die weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammon, wohl aber durch Ammoniumcarbonat als Carbonate fällbar sind: Baryum (Ba), Strontium (Sr), Calcium (Ca): „Calciumgruppe“.

Gruppe V Metalle, die durch keines der genannten Fällungsmittel fällbar sind: Magnesium (Mg), Kalium (K), Natrium (Na), Ammonium (NH_4): „Alkaliengruppe“.

Als allgemein gültige Regeln sind ausser der des völligen Ausfällens noch zu beachten:

1. Man sorge stets durch gutes Umrühren für eine völlige Mischung des Reagens mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, prüfe dann erst die Reaction etc. Diese Regel wird erfahrungsgemäss sehr oft nicht beachtet und führt zu Fehlern.

2. Fällungen, Niederschläge, dürfen stets erst dann weiter untersucht werden, wenn sie gründlich gewaschen sind (im Allgemeinen 3 Mal). Ist der Niederschlag sehr voluminös, so dauert das Waschen auf dem Filter sehr lange; man tut dann gut, den Niederschlag mit Hülfe der Spritzflache in eine Schale oder Becherglas zu bringen, mit Wasser gut durchzurühren, absetzen zu lassen, das Wasser abzugiessen etc. (Waschen durch Decantieren); schliesslich wird der Niederschlag wieder auf das Filter gebracht. Die Notwendigkeit des gründlichen Waschens bedarf keiner Auseinandersetzung.

3. Man urteile nicht zu schnell über Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Metalls, wenn sich dasselbe durch eine Fällungsreaction zu erkennen geben soll. Das gilt namentlich für den Nachweis der einzelnen Metalle innerhalb der Gruppe. Bei Anwesenheit geringer Quantitäten vollziehen sich die Reactionen nicht momentan, sondern erfordern eine gewisse Zeit. Bei negativem Ausfall können auch Controllversuche von Nutzen sein, insofern sie zeigen, dass alle Bedingungen für den positiven Ausfall der Reaction richtig getroffen sind.

4. Bezüglich des Gebrauches der Filter ist Folgendes zu bemerken: Das Filter muss möglichst rund geschnitten

---

1) Eines dieser Metalle, das Zink, kann bei ungenügendem Säurezusatz auch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

sein, etwas kleiner, als der zu benutzende Trichter, sodass der obere Rand desselben etwa $^3/_4$ bis 1 cm vom Trichterrande entfernt bleibt. Das Filter muss glatt anliegen. Dieses ist am leichtesten zu erreichen, wenn der Trichter richtig ist, d. h. einen körperlichen Winkel von 60° bildet, jedoch auch ausführbar, wenn der Winkel ein anderer ist, und zwar dadurch, dass man das Filter entsprechend faltet. Das Filter soll endlich dem Trichter womöglich überall glatt anliegen. Diese Forderung ist nur erfüllbar, wenn der Trichter ganz gleichmässig gearbeitet ist, einen richtigen Kegel darstellt. Ist das nicht der Fall, so sorge man dafür, dass das Filter wenigstens an seinem oberen Rande dem Trichter ganz glatt anliegt, so dass in keinem Fall etwas von dem Niederschlag zwischen Filter und Trichter gelangen kann. Das Giessen von Flüssigkeiten geschieht in der Regel am Glasstab.

Dass bei allen chemischen Operationen — analytischen, wie präparativen — äusserste Sauberkeit nach jeder Richtung hin ein wichtiges Erfordernis ist, bedarf keiner Auseinandersetzung, kann aber nicht genug betont werden. In diese Kategorie gehört z. T. auch die Regel, zum Auffangen des Waschwassers, auch wenn dasselbe zunächst nicht mehr gebraucht wird, stets reine Gefässe zu verwenden. Man muss mit der Möglichkeit rechnen, 1. dass das Waschwasser doch noch gebraucht werden könnte und 2. dass das Filter reissen oder etwas von dem Niederschlage durch das Filter hindurchgehen könnte.

Der Gang der Untersuchung gestaltet sich danach folgendermassen:

Man verdünnt die durch Lösen der Substanz in Wasser erhaltene Lösung resp. die Hälfte der zur Untersuchung übergebenen Flüssigkeit auf annähernd 100 ccm und setzt 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu[1]). Dabei bleibt die Flüssigkeit entweder klar bezw. sie wird noch klarer, wenn sie vorher leicht getrübt war (bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen), oder sie trübt sich. Die Trübung enthält die zu Gruppe I gehörigen Metalle (Silber als Chlorsilber, Quecksilber als Mercurochlorid [Quecksilberchlorür], Blei als Chlorblei [Bleichlorid]), jedoch können auch bei Ab-

1) Falls die Lösung oder die Flüssigkeit alkalisch reagiert, neutralisiert man sie zuerst mit Salzsäure und setzt dann die angegebene Quantität Salzsäure hinzu.

wesenheit von Gruppe I Trübungen entstehen, wenn die Lösung Antimon- oder Wismuthverbindungen enthält, durch Bildung von Oxychloriden: basischem Antimonchlorid $SbOCl$, bezw. basischem Wismuthchlorid $BiOCl$[1]). Die letzten Verbindungen lösen sich bei weiterem Zusatz von Salzsäure auf, die ersteren nicht. Man setzt also mehr Salzsäure hinzu, schüttelt kräftig durch (im Kolben) damit sich der Niederschlag, falls ein solcher bestehen bleibt, gut zusammenballt. Der Niederschlag enthält nunmehr die Gruppe I, die Flüssigkeit die übrigen Gruppen. Man filtriert ab, falls ein Niederschlag entstanden ist, wäscht den Niederschlag aus und untersucht ihn nach S. 13 (Gruppe I), in das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein; falls durch Zusatz von Salzsäure keine Fällung entstand, unterbleibt natürlich das Filtrieren; dasselbe gilt auch für die folgenden Gruppen. Man leitet so lange Schwefelwasserstoff in langsamem Strom ein, bis alles dadurch Fällbare vollständig ausgefällt ist. Dies gibt sich dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag sich nach einigem Umrühren absetzt und die Flüssigkeit auch nach dem Abblasen der über derselben befindlichen Luftschicht deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Um ganz sicher zu gehen, filtriert man aber in jedem Fall eine Probe ab und prüft das Filtrat auf Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff, am einfachsten durch Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung oder Bleilösung: es muss eine schwärzliche Färbung entstehen, ist das nicht der Fall, so leitet man noch mehr Schwefelwasserstoff ein. Der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag besteht aus Gruppe II. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn gut aus und untersucht ihn nach S. 13. Entsteht durch Schwefelwasserstoff keine Fällung, so ist Gruppe II. nicht vorhanden.

Es kann indessen vorkommen, dass der Niederschlag sich nicht gut absetzt, sondern äusserst feinflockig suspendiert bleibt. Das kann dann der Fall sein, wenn nur Gruppe IIa vorhanden ist (sog. colloidaler Zustand der Schwefelmetalle). Dann pflegt der Niederschlag

1) Es ist indessen, besonders bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, auch auf die Möglichkeit Rücksicht zu nehmen, dass Metalle der Gruppe IIa, namentlich als Schwefelmetalle, ausfallen, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagierte; in diesem Falle entwickelt sich beim Ansäuern der Lösung stets Schwefelwasserstoff, kenntlich an seinem Geruch und der Schwärzung von Bleipapier.

filtrierbar zu werden, wenn man die Mischung erwärmt und eventl. noch etwas Salzsäure hinzufügt oder im äussersten Notfall ausserdem noch Kochsalzlösung. Die Untersuchung auf Natrium muss dann in einer besonderen Probe ausgeführt werden.

Ist die Gruppe II nicht vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in den meisten Fällen klar und unverändert, es kann aber vorkommen, dass sie sich milchig trübt und sich allmälig ein weisser Niederschlag ausscheidet. Verschwindet diese Trübung resp. Niederschlag in einer abgenommenen Probe durch weiteren Zusatz von Salzsäure (sehr selten), so besteht er aus Schwefelzink, man säuert dann die ganze Mischung stärker an, verschwindet er dagegen nicht (der häufigere Fall), so besteht er aus Schwefel. Diese Trübung durch Schwefel tritt dann ein, wenn die zu untersuchende Substanz ein Eisenoxydsalz oder Chromsäure resp. lösliche chromsaure Salze enthält. In beiden Fällen sieht die Lösung der zu untersuchenden Substanz gelb aus und in beiden Fällen tritt eine Farbenveränderung ein. Im ersteren Falle wird die Flüssigkeit heller, im zweiten grünlich. Die Ausscheidung von Schwefel beruht auf der Oxydation von Schwefelwasserstoff unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz bezw. der Chromsäure zu Chromoxyd. Die Trübung resp. der Niederschlag kann auch einen doppelten Grund haben, sowohl Schwefelzink als Schwefel, dann beobachtet man bei Zusatz von Salzsäure zu einer Probe merkliche Aufhellung; man setzt dann gleichfalls zu der ganzen Quantität noch Salzsäure hinzu.

Wie man die einzelnen Gruppenniederschläge zur Erkennung der in ihnen enthaltenen Metalle weiter zu behandeln hat, wird weiter unten im Zusammenhang erörtert werden.

Das Filtrat von Gruppe II[1])

versetzt man zuerst mit etwa 10 ccm (halbes Reagensglas) Chlorammoniumlösung, dann unter Umrühren mit soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert, endlich mit Schwefelammonium, der entstehende Niederschlag besteht aus Gruppe III. Ob genügend Schwefelammon hinzugefügt war, gibt sich an einer abfiltrirten Probe zu erkennen: das Filtrat muss mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt eine schwärzliche oder bräunliche Mischung geben. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn aus.

1) Resp. die Lösung selbst, wenn durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag entstand.

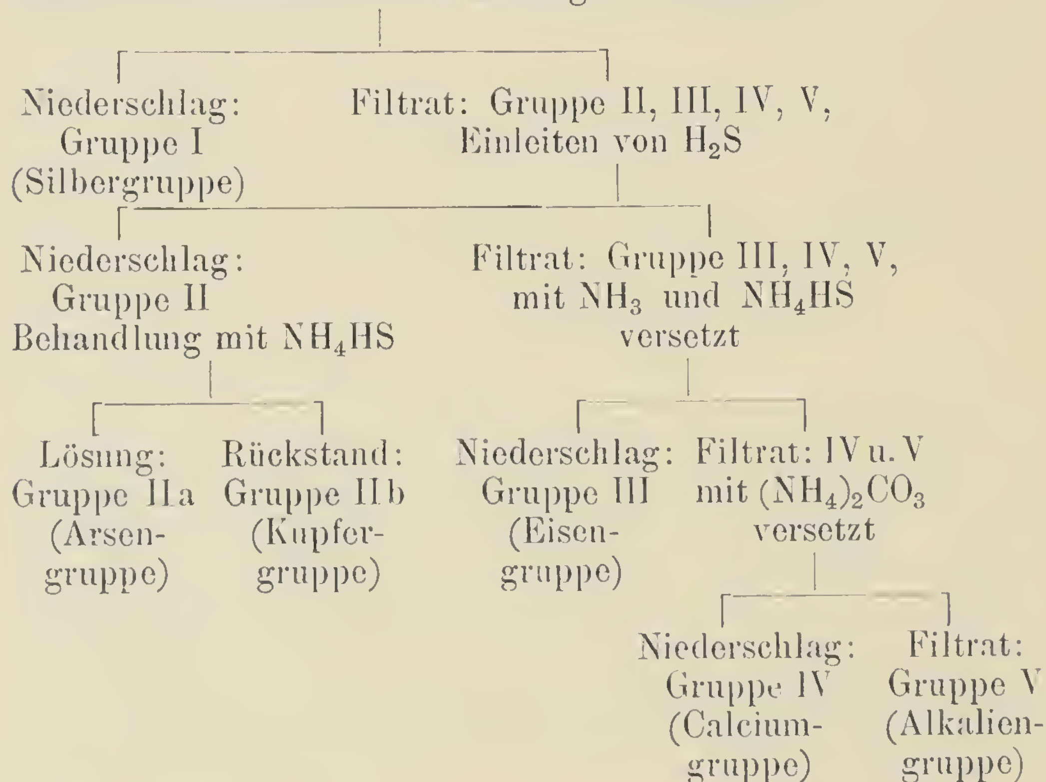
Das Filtrat von Gruppe III

versetzt man mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und erwärmt. Der entstehende Niederschlag besteht aus Gruppe IV[1]). Ist die Quantität des Filtrats von Gruppe III indessen sehr gross, so können kleine Quantitäten von IV wohl ungefällt bleiben. Ebenso ist der directe Zusatz von Ammoniak + Ammoniumcarbonat nur zulässig, wenn das Filtrat klar ist; wenn es durch Schwefel getrübt ist, lässt sich oft schwer ein Urteil darüber gewinnen, ob durch Ammoniumcarbonat ein Niederschlag entsteht oder nicht. In beiden Fällen muss man die Flüssigkeit stark eindampfen und den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtrieren zu entfernen suchen. Der Niederschlag (Gruppe IV) wird abfiltriert und ausgewaschen.

Das Filtrat von Gruppe IV

enthält die Gruppe V.

Das beigedruckte Schema dient zur Verdeutlichung der einzelnen Operationen.



1) Falls Aluminium vorhanden ist, scheidet sich häufig an dieser Stelle noch etwas Aluminiumhydroxyd flockig aus.

Nachdem man die vorhandenen Metalle in bestimmte Gruppen zerlegt hat, handelt es sich nun um die Erkennung der Metalle selbst innerhalb der Gruppe[1]).

Behandlung der Gruppe I: Ag, Hg, Pb.

Der Niederschlag kann enthalten Chorsilber, Quecksilberchlorür (Mercurochlorid), allenfalls auch Chorblei.

Man wäscht den Niederschlag gut aus, stösst das Filter durch, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, erhitzt in diesem zum Sieden und filtriert.

a) Filtrat. In einen Teil desselben leitet man Schwefelwasserstoff ein: Schwärzung durch Schwefelblei PbS, zu einem anderen setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure; weisser Niederschlag von Bleisulfat $PbSO_4$. Pb

b) Den nach dem Behandeln mit heissem Wasser auf dem Filter bleibenden Rückstand spritzt man mit wenig Wasser wiederum in ein Kölbchen, setzt Ammoniak hinzu, schüttelt gut durch, filtriert.

α) Das Filtrat trübt sich beim Ansäuern mit Salpetersäure unter Ausscheidung von Chlorsilber AgCl: Silber.

β) Der Rückstand schwärzt sich durch die Behandlung mit Ammon, falls Quecksilber vorhanden war, unter Bildung von Diquecksilberamidochlorid, Mercuroammoniumchlorid NH_2Hg_2Cl. Zur Bestätigung löst man den Niederschlag in ein wenig Salpetersalzsäure (Gemisch von 3 Teilen Salzsäure, 1 T. Salpetersäure) und tropft die Lösung in eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür (ein Stückchen Stanniol in Salzsäure im Reagensglas unter Erhitzen gelöst, filtriert), grauer Niederschlag von Quecksilber oder weisser von Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) Hg_2Cl_2. Ag Hg

Behandlung der Gruppe II.

Man entnimmt von dem gut ausgewaschenen Niederschlag eine Probe mit dem Glasstab, führt denselben in ein Reagensglas ein, spritzt den Niederschlag mit Wasser

---

1) Natürlich kann die Untersuchung der ausgewaschenen Gruppenniederschläge auch zwischendurch ausgeführt werden.

in das Reagensglas, setzt etwas Ammoniak und wenige Tropfen gelblichen Schwefelammons hinzu und erwärmt einige Zeit unter vielfachem Schütteln, ohne zu kochen.

Das Verhalten des Niederschlages dabei kann nun verschieden sein und danach richtet sich das weitere Verfahren:

α) Der Niederschlag löst sich vollständig auf. Dann ist nur Gruppe II a vorhanden. „Arsengruppe".

β) Der Niederschlag löst sich nicht. Dann ist sicher Gruppe II b vorhanden, es kann aber auch ausserdem noch II a vorhanden sein. In diesem Falle verändert sich meistens die Farbe des Niederschlages durch die Digestion mit Schwefelammonium in merklicher Weise, doch gewährt dieses keinen sicheren Anhalt.

Zur Entscheidung darüber, ob ausser II b auch II a vorhanden ist, filtriert man die Probe ab und säuert stark mit Salzsäure an. Entsteht dadurch eine weisse milchige Trübung, so ist nur Gruppe II b vorhanden, entsteht dagegen eine gelbliche Trübung, die sich allmälig, wenigstens teilweise und namentlich beim Schütteln zu gelben oder orangefarbenen oder bräunlichen Flocken zusammenballt, so ist ausser Gruppe II b auch Gruppe II a vorhanden. Es sind danach drei Fälle zu unterscheiden: 1. es ist nur II a vorhanden; 2. es ist nur II b vorhanden; 3. es ist II a und II b vorhanden, oder es ist wenigstens möglicherweise neben II b auch II a vorhanden —, die im Folgenden nach einander abgehandelt werden. Das Urteil darüber, welcher Fall vorliegt, ist nicht immer ganz leicht. Hat man zu viel Schwefelammonium angewendet oder war das Schwefelammonium sehr stark gelblich (enthielt es viel Polysulfid in Lösung), so kann die Ausscheidung von Schwefel so stark sein, dass sie die Schwefelmetalle der Gruppe II a verdeckt. Andererseits kommt es auch vor, dass die durch Zusatz von Salzsäure bewirkte milchige Trübung nicht weiss, sondern bräunlich aussieht, ohne dass Gruppe II a vorhanden ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Substanz Kupfer enthält und rührt davon her, dass Schwefelkupfer in Schwefelammon nicht ganz unlöslich ist. Wenn die bräunliche Färbung von Schwefelkupfer herrührt, wird die Flüssigkeit beim Erhitzen im Reagensglas heller und es scheiden sich auf der Oberfläche derselben schwärzliche

Flocken aus, ausserdem färbt sich die Lösung einer kleinen Probe der ursprünglichen Substanz bei Zusatz von Ammon intensiv blau. Als Hülfsmittel zur Entscheidung der Frage ist auch die Anwendung von Petroleumäther zu empfehlen: bei starkem Schütteln damit löst sich der Schwefel ganz auf.

Immerhin kann man in manchen Fällen zweifelhaft bleiben, ob neben IIb auch Gruppe IIa vorhanden ist. In diesem Falle tut man stets gut, so zu verfahren, als ob IIa vorhanden wäre, damit die wichtige Arsengruppe auf keinen Fall übersehen wird.

Erster Fall: Es ist nur Gruppe IIa vorhanden.

Behandlung des Niederschlages IIa As, Sn, Sb.

Man stösst das Filter, welches den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag enthält, durch und spritzt den Niederschlag mit nicht zu viel Wasser in ein Kölbchen, setzt Ammoniumcarbonat in Substanz in nicht zu geringer Quantität hinzu, schüttelt einige Zeit zur Lösung des Ammoniumcarbonats — die Lösung muss annähernd gesättigt sein — und filtriert: a) Filtrat, b) Rückstand.

a) Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an (die Flüssigkeit schäumt stark auf, die Salzsäure muss daher allmälig unter starkem Rühren zugesetzt werden). Bei Gegenwart von Arsen entsteht ein gelber Niederschlag As von Schwefelarsen, Arsensulfür As_2S_3. Entsteht dabei kein Niederschlag, so leitet man noch etwas Schwefelwasserstoff ein, wodurch die Abscheidung befördert wird; entsteht auch hierbei kein Niederschlag, so ist Arsen nicht vorhanden. Um zu bestätigen, dass ein entstehender gelber Niederschlag in der Tat Schwefelarsen ist, verfährt man folgendermassen:

Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter möglichst vollständig gesammelt und so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr trübt. dann in ein Schälchen gespritzt, auf dem Wasserbad völlig zur Trockne verdampft. Den Rückstand übergiesst man unter fortgesetztem Erhitzen mit einigen ccm starker (rauchender) Salpetersäure (ca. 1,48 spec. Gew.). Es er-

folgt eine ziemlich stürmische Reaction: unter reichlicher Entwicklung roter Dämpfe wird das Schwefelarsen gespalten und das Arsen zu Arsensäure H_3AsO_4 oxydiert (daneben entsteht noch Schwefelsäure, es kann auch ein Teil des Arsens nur bis zu arseniger Säure oxydiert werden). Man setzt das Erhitzen auf dem Wasserbad fort, bis alle Salpetersäure verjagt ist, übergiesst den Rückstand mit einigen ccm Wasser, rührt gut um, filtriert und wäscht ein wenig nach. Das Filtrat theilt man in 2 Hälften[1]).

1. Die eine Hälfte erwärmt man mit etwas Calciumcarbonat (die Mischung darf nicht merklich sauer reagieren) und filtriert[2]). Das Filtrat versetzt man mit Silbernitrat: rötlicher Niederschlag von arsensaurem Silber Ag_3AsO_4, der sich sowohl in Ammon, als auch in Salpetersäure löst. Ueberschichtet man das Filtrat vorsichtig mit Silbernitratlösung, statt durchzuschütteln, so bildet sich an der Berührungsgrenze beider Flüssigkeiten ein sehr charakteristischer rötlicher Hauch. Derselbe kommt auch zur Beobachtung, wenn man das arsensaure Silber durch Ammonzusatz in Lösung bringt und dann die Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure versetzt.
2. Die zweite Hälfte versetzt man mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure und dampft auf dem Wasserbad ein zur Verjagung der letzten Spur von Salpetersäure. Diese Lösung wird im Marsh-schen Apparat geprüft. Die völlige Entfernung der Salpetersäure ist notwendig, weil sie die Erkennung des Arsens im Marsh'schen Apparat stört.

b) Der Rückstand auf dem Filter, welchen das Ammoniumcarbonat ungelöst gelassen hat, braucht nicht weiter untersucht zu werden, wenn er sehr unbedeutend (Kupferspuren) oder von gelblich-weisser Farbe ist. In diesem Falle besteht er nur aus Schwefel ev. mit Spuren von Schwefelarsen (Bestätigung durch Erhitzen einer Probe auf dem Porzellandeckel: vollständige Verflüchtigung).

---

1) Ist die Quantität des Schwefelarsens sehr klein, so verwendet man die Lösung, ohne zu teilen, auf Probe 1.

2) Statt dessen kann man auch mit einigen Tropfen Ammon überneutralisieren und das überschüssige Ammon auf dem Wasserbad verjagen.

Im anderen Falle ist er auf Antimon und Zinn zu untersuchen. Zu dem Zweck befreit man den Rückstand durch Auswaschen von anhängendem Ammoniumcarbonat, breitet das Filter zur Entfernung des Ueberschusses von Wasser auf Filtrierpapier aus, bringt den Niederschlag in ein Kölbchen oder Reagensglas, übergiesst mit rauchender Salzsäure und erhitzt anfangs gelind, dann stärker bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs (im Notfall wird das Filter mit erhitzt); man filtriert und befreit das Filtrat durch Eindampfen im Schälchen auf dem Wasserbad von dem grössten Teil der Salzsäure, legt dann ein Zinkstäbchen hinein: auf demselben schlagen sich Antimon und Zinn als schwammige Masse nieder[1]). Man nimmt das Zinkstäbchen aus der Flüssigkeit heraus, spritzt es ab, entfernt den grössten Teil des gebildeten Chlorzinks durch Aufgiessen von Wasser und Abgiessen und erhitzt die ausgeschiedenen Metalle mit Salzsäure, welche Zinn auflöst, Antimon ungelöst lässt.

Zur Bestätigung des Zinns bringt man in die filtrierte Lösung einige Tropfen Quecksilberchloridlösung: graue Ausscheidung (von Quecksilber) oder weisse (von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2) beweist die Anwesenheit von Zinn. Sn

Das ungelöste Metall löst man in ein wenig Salpeter-Salzsäure, alkalisiert die Lösung mit Natronlauge, setzt dann Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein; orangeroter Niederschlag von Schwefelantimon, Antimonsulfid Sb_2S_5 beweist Antimon. Sb

Hat man ein Platinschälchen, Deckel oder grösseres Blech zur Verfügung, so lässt sich der Nachweis bequem so ausführen, dass man in die in dem Platingefäss befindliche Lösung ein Zinkstäbchen stellt. Antimon und Zinn schlagen sich nieder. Das ausgewaschene Platingefäss bezw. Blech erwärmt man zuerst mit Salzsäure, welche das Zinn auflöst, dann nach nochmaligem Abwaschen mit Salpetersäure, welche das Antimon aufnimmt. Die Prüfung der Lösungen geschieht, wie oben angegeben.

---

1) Ein Teil des Antimons geht dabei jedoch verloren unter Bildung von entweichendem Antimonwasserstoff. Die Reaction muss wegen dieser Bildung von Antimonwasserstoff unter dem Abzug (Digestorium) vorgenommen werden.

Zweiter Fall: Es ist nur Gruppe II b vorhanden.

Behandlung des Niederschlages II b Pb, Cu, Bi, Hg.

Man spritzt den durch Schwefelwasserstoff entstandenen, auf dem Filter befindlichen Niederschlag vom Filter in ein Schälchen, lässt ihn absetzen und entfernt den grössten Teil des Wassers durch Abgiessen; man setzt Salpetersäure hinzu (etwa $1/_3$ Reagensglas oder bei grösserer Menge Niederschlag mehr) und erhitzt entweder direct im Schälchen oder in einem Kölbchen zum Sieden. Die Schwefelmetalle lösen sich auf unter Bildung von Nitraten, es bleibt jedoch stets ein Rückstand. Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sich alsdann Schwefelsäure bildet, welche Blei, wenn solches vorhanden, als Bleisulfat ausfällt und dem Nachweis entzieht. Man filtriert nach dem Erkalten und bewahrt den Rückstand auf.

Das Filtrat darf nur eine ganz geringe Trübung zeigen; meistens gelingt es, dieses durch wiederholtes Filtrieren zu erreichen; gelingt es so nicht, sokocht man einige Zeit ev. nach Zusatz von Wasser. Dabei verflüchtigt sich der Schwefel, von welchem die Trübung hauptsächlich herrührt und die Lösung wird hinreichend klar.

Man versetzt die Lösung mit etwa $1/_3$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, erwärmt etwas und lässt 10 Minuten stehen: weisser Niederschlag (von Bleisulfat $PbSO_4$)
Pb beweist Blei. Zur Bestätigung dient die Löslichkeit des Bleisulfats in essigsaurem Ammon. Man giesst die Flüssigkeit, die noch auf Wismuth und Kupfer zu untersuchen ist, in ein Schälchen ab, wäscht das schwefelsaure Blei durch Decantieren, übergiesst den Rückstand mit etwas Ammoniumacetatlösung (erhalten durch unvollständiges Neutralisieren von einigen ccm Ammoniak mit Essigsäure), schüttelt durch: der Niederschlag löst sich beim Schütteln klar auf. Die Lösung gibt auf Zusatz von Kaliumchromat gelbes chromsaures Blei, Bleichromat $PbCrO_4$.

Die Ausscheidung des Blei's auf diesem Wege ist nie vollständig, sie muss aber vollständig sein, weil sonst beim weiteren Gange Wismuth vorgetäuscht werden könnte. Zur Vervollständigung dampft man die vom schwefelsauren Blei abgegossene Flüssigkeit zur Entfernung der Salpeter-

säure ein, setzt, wenn nötig, etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu, filtriert von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei ab und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak. Blaufärbung desselben beweist Kupfer, Cu
flockiger weisser Niederschlag (von Wismuthhydroxyd BiO_2OH) Wismuth. Bi

Zur Bestätigung des Kupfers filtriert man, auch wenn keine merkliche Blaufärbung eingetreten ist, ab, säuert das Filtrat ganz leicht mit Salzsäure an und setzt etwas Ferrocyankaliumlösung hinzu: rötlicher Niederschlag (von Kupferferrocyanid, Cupriferrocyanid $Cu_2Fe(CN)_6$) oder mindestens rötliche Färbung.

Zur Bestätigung des Wismuths löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure (durch Aufgiessen von Salzsäure auf das Filter) dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein und giesst sie in Wasser ein: weisser Niederschlag (von bas. Chlorwismuth oder Wismuthoxychlorid BiOCl).

Der beim Auflösen der Schwefelmetalle in Salpetersäure bleibende Rückstand hat entweder eine rein gelbe Farbe, dann besteht er nur aus Schwefel[1]) und braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden, oder es ist mehr oder weniger dunkel gefärbt. Die Färbung kann von Resten ungelöster Schwefelmetalle herrühren, sie kann aber auch von Schwefelquecksilber abhängen. Jedenfalls muss der Rückstand, falls er gefärbt erscheint, auf Quecksilber untersucht werden. Zu dem Zweck übergiesst man ihn mit etwas Salpeter-Salzsäure und erwärmt, filtriert. Von der filtrierten Lösung tropft man ein wenig in frisch bereitete Zinnchlorürlösung ein (Stanniol im Reagensglas mit Salzsäure gekocht und filtriert): grauer Niederschlag (von Quecksilber) oder weisser (von Quecksilberchlorür, Mercurochlorid Hg_2Cl_2) beweist Quecksilber. Hg

Dritter Fall: Es ist sowohl Gruppe II a als auch II b vorhanden resp. es besteht wenigstens die Möglichkeit, dass ausser II b auch II a vorhanden ist.

1) Bei diesem Schluss ist einige Vorsicht nötig: Schwefelwasserstoff bildet beim Einleiten in Quecksilberoxydsalzlösungen zuerst einen weissen Niederschlag: Verbindung von Quecksilbersulfid mit dem Quecksilbersalz, welche erst allmälig unter Gelb- und Braunfärbung in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht. Der H_2S-Niederschlag kann leicht diese Verbindungen enthalten.

Trennung der Gruppe II a von II b.

Man stösst das Filter, auf welchem sich der gut ausgewaschene, durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag befindet, durch, spritzt den Niederschlag in ein Kölbchen, setzt etwas Ammoniak und gelbes Schwefelammon hinzu, erwärmt einige Minuten unter wiederholtem Schütteln, jedoch nicht bis zum Sieden, und filtriert.

a) Das Filtrat versetzt man unter Umrühren mit Salzsäure bis zur sauren Reaction (starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff!), den entstandenen, beim Umschwenken allmälig flockig werdenden, Niederschlag filtriert man ab und wäscht ihn aus. Derselbe besteht aus Gruppe II a und ist nun genau so wie diese zu behandeln (siehe oben S. 15).

b) Der in Schwefelammon unlösliche Rückstand wird auf dem Filter ausgewaschen. Derselbe besteht nun aus Gruppe II b und ist genau so wie diese zu behandeln (siehe oben S. 18).

Behandlung der Gruppe III Al, Zn, Fe, Mn, Cr.

Man giesst auf das Filter verdünnte Salzsäure (1 : 4), in welcher sich die Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, sowie die Hydroxyde auflösen; man befördert die Auflösung durch Umrühren mit dem Glasstab und stösst schliesslich das Filter durch. Die Lösung versetzt man, unbekümmert um ihre trübe Beschaffenheit (Schwefel) mit etwa $^1/_3$ Reagensglas Salpetersäure und dampft auf freiem Feuer ein. Hierdurch wird das in der Lösung vorhandene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt. Dieses ist notwendig, weil der Gang der Analyse eine Trennung des Zinks und Aluminiums von Eisen erforderlich macht, diese aber nur möglich ist, wenn sich Eisen als Oxydsalz (Ferriverbindung) in der Lösung befindet. Man übersättigt nunmehr mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction, verdünnt, wenn die Masse zu dicklich geworden ist, mit Wasser und erhitzt einige Zeit. Dabei gehen Zink und Aluminium als Oxyde in Lösung, Eisen, Mangan und Chrom bleiben, gleichfalls als Oxyde resp. Hydroxyde, ungelöst. Man filtriert.

a) Filtrat.

1. Einen Teil des Filtrats säuert man schwach mit Essigsäure an und setzt Schwefelwasserstoffwasser hinzu oder leitet Schwefelwasserstoff ein: weisser Niederschlag (von Schwefelzink, Zinksulfid. ZnS) beweist Zink. Zn

2. Einen zweiten Teil säuert man mit Salzsäure an, übersättigt dann wiederum schwach mit Ammon und erwärmt gelind: gelatinöser Niederschlag (von Aluminiumhydroxyd $Al(OH_3)$ beweist Aluminium. Diese Ausscheidung beruht darauf, dass das Aluminiumoxyd (Tonerde) zwar in Natron löslich ist, nicht aber in Ammoniak[1][2]. Dabei ist zu beachten, dass die Natronlauge sehr häufig kleine Mengen von Aluminiumoxyd und Kieselsäure enthält. Man muss daher, wenn die Reaction auf Aluminium gering ausfällt, eine Gegenprobe mit der gebrauchten Natronlauge anstellen. Al

b) Der unlösliche Rückstand

wird mit Wasser ausgewaschen — wenn seine Quantität erheblich ist, zuerst durch Anrühren mit Wasser und Decantieren — und einzelne Anteile zum Nachweis des Eisens, Mangans und Chroms benutzt. Es ist zweckmässig, den zum Nachweis des Mangans bestimmten Teil nochmals einer gesonderten Waschung zu unterwerfen, so lange bis Proben des Waschwassers, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden, da auch ein sehr geringfügiger Gehalt an Chloriden den Mangannachweis erheblich stört, selbst vereitelt, während für die Reactionen auf Eisen und Chrom die Entfernung der letzten Spuren von Chloriden nicht Bedingung des Gelingens ist.

---

1) Es kommt mitunter vor, dass die in Natronlauge der Regel nach löslichen Metalloxyde, namentlich das Zinkoxyd, sich in der stark salzhaltigen Natronlauge nicht lösen. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man, falls die erwähnten Metalle nicht gefunden wurden, den ausgewaschenen Rückstand oder wenigstens einen Teil desselben nochmals mit Natronlauge behandeln muss.

2) Ist die Quantität des alkalischen Filtrats so gering, dass eine Teilung unerwünscht erscheint, so kann man auch die beiden Metalle nach einander nachweisen, und zwar 1. man säuert mit Salzsäure an, alkalisiert mit Ammoniak: Aluminium; das Filtrat von Aluminiumhydroxyd säuert man mit Essigsäure an und leitet H_2S ein: Zink; oder 2. man säuert mit Essigsäure an, fällt das Zink durch H_2S aus, alkalisiert das Filtrat mit Ammon: Aluminium.

Der Nachweis der drei Metalle geschieht in folgender Weise:

1. Einen Teil des Rückstandes löst man in Salzsäure und setzt Rhodankalium oder Rhodanammonium hinzu: blutrote Färbung (Eisenrhodanid $Fe(CN)_3$) beweist
Fe Eisen.

2. Einen Teil bringt man in ein Reagensglas, setzt eine Messerspitze Bleisuperoxyd hinzu, dann Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und lässt stehen: purpurrote Färbung
Mn (Uebermangansäure $HMnO_4$) beweist Mangan.

3. Einen dritten Teil bringt man in ein Porzellanschälchen, erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbad, bis der Niederschlag ganz trocken geworden ist, verreibt ihn dann mit dem mehrfachen Volumen Salpetermischung (3 T. Kaliumnitrat, 1 T. Natriumcarbonat) und erhitzt im Porzellantiegel zum Schmelzen. Die Schmelze (welche bei Anwesenheit von Chrom gelb, von Mangan grün gefärbt ist) löst man nach dem Erkalten in Wasser, filtriert, säuert mit Essigsäure an und setzt Bleiacetat hinzu: gelber Niederschlag (von Bleichromat $PbCrO_4$) beweist
Cr Chrom.

Behandlung der Gruppe IV Ba, Sr, Ca.

Man spritzt den Niederschlag in ein Schälchen, löst ihn durch Zusatz von Salzsäure und filtrirt. Einen kleinen Theil der Lösung versetzt man mit Calciumsulfatlösung. Entsteht dadurch keine Trübung resp. Niederschlag, auch nicht nach etwa einer Viertelstunde, so ist nur Calcium vorhanden. Zum Nachweis versetzt man einen anderen Theil der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Ammoniumoxalat: weisser Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2CaO_4 + H_2O$), der sich nicht in Essigsäure löst, wohl aber in Salzsäure, beweist Calcium. Ist dagegen durch Calciumsulfat eine Trübung entstanden, so muss man auf alle 3 Erdmetalle Rücksicht nehmen.

Verfahren I.

Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne oder fast zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit 90—95 proc. Alkohol, reibt damit gut durch und filtrirt. Chlorbaryum bleibt ungelöst, Chlorstrontium und Chlorcalcium gehen in Lösung.

a) Der unlösliche Rückstand

wird mit Alkohol gewaschen. Man prüft den erhaltenen Rückstand, indem man ein Körnchen desselben am Platindraht[1]) in die farblos brennende Bunsen'sche Flamme bringt. Grünfärbung resp. Gelbgrünfärbung beweist Baryum[2]) (Spectralprüfung). Zur Bestätigung löst man einen Teil des Rückstandes in Wasser und setzt zur Lösung Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu: unlöslicher Niederschlag (von Kieselfluorbaryum $SiFl_6Ba$). Ba

b) Das alkoholische Filtrat

dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung auf's Neue mit Ammoniak + Ammoniumcarbonat, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus, spritzt ihn in ein Schälchen, löst in möglichst wenig Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand ver-

1) Die zu den Flammenreactionen benutzten Platindrähte dürfen natürlich an sich die Flamme nicht färben. Man stellt dieses, auch wenn der Draht äusserlich rein erscheint, jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauch durch einen Versuch fest. Entspricht der Platindraht dieser Anforderung nicht ganz, so genügt bei geringer Verunreinigung Ausglühen in der Flamme event. Gebläseflamme. Ist dadurch die Verunreinigung des Platindrahts nicht zu beseitigen — namentlich Spuren von Baryum, auch von Strontium, sind sehr hartnäckig —, so reinigt man den Draht durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, Abspülen mit Wasser und erneutes Ausglühen. Die Reinigung gelingt so wohl ausnahmslos; es ist indessen zu beachten, dass die Gebläseflamme sich häufig noch merklich grün färbt, wenn dieses die gewöhnliche Flamme nicht mehr tut. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man, nachdem man den Draht eine bis einige Minuten im Gebläse geglüht hat, auf's Neue prüft, ob der Draht noch die gewöhnliche Flamme färbt. Dünne Drähte sind leichter zu reinigen, wie dickere.

2) Ist der Gehalt an Strontium irgend erheblich, so enthält die Alkoholfällung auch Strontium, oft in erheblichem Grade. Dies gibt sich dadurch zu erkennen, dass bei Anstellung der Flammenfärbungsprobe auch strichweise rote Färbung auftritt. Das Chlorstrontium lässt sich dann recht gut von Chlorbaryum dadurch trennen, dass man den alkoholfeuchten Niederschlag trocknet, dann mit einem oder einigen Tröpfchen Wasser ganz wenig anfeuchtet, dann mit einigen bis 10 ccm Salzsäure (je nach der Quantität des Niederschlages) verreibt und durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert: das Filtrat enthält fast nur Strontium, der Rückstand, mit Salzsäure gewaschen, fast nur Baryum. Es ist wohl in jedem Fall geraten, den in Alkohol unlöslichen Teil noch auf diesem Wege zu untersuchen.

reibt man mit Alkohol absolutus: Calciumnitrat geht in Lösung, Strontiumnitrat bleibt ungelöst zurück. Man filtriert.

a) Die Lösung dampft man auf dem Wasserbad ein, löst den Rückstand in Wasser und prüft die Lösung durch Flammenfärbung am Platindraht (gelbrote Färbung der Flamme) event. auch am Spectralapparat (besonders charakteristisch ist die grüne Linie nahe der Natriumlinie D; das Calciumnitrat hinterlässt am Platindraht sehr bald Calciumoxyd, welches die Flamme nur sehr schwach färbt: eine starke Färbung lässt sich dann wieder hervorrufen, indem man dasselbe mit einer Spur Salzsäure befeuchtet). Die wässerige Lösung versetzt man mit Ammoniak + Ammoniumoxalat: weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2O_4Ca + H_2O$) beweist
Ca Calcium.

b) Den Rückstand wäscht man mit Alkohol absolutus aus und prüft ihn durch Flammenfärbung: purpurrote Färbung der Flamme, event. durch die Spectraluntersuchung. Besonders charakteristisch ist die blaue Linie zwischen den Linien F und G (im blauen Teil des Spectrums). Den Rest löst man in Wasser und versetzt mit Calciumsulfatlösung: weisser Niederschlag von
Sr Strontiumsulfat $SrSO_4$ (für Strontium nur beweisend, wenn die Purpurfärbung der Flamme festgestellt ist).

Verfahren II ohne Anwendung von Alkohol.

Man löst einen Teil der erhaltenen Carbonate in Essigsäure und versetzt die Lösung mit etwas Natriumacetat (Natronlauge und Essigsäure), dann mit Kaliumchromatlösung (Dikaliumchromat K_2CrO_4).

Ba Erster Fall: Es entsteht ein Niederschlag. Derselbe ist Baryumchromat $BaCrO_4$. Man setzt so lange Kaliumchromat hinzu, als noch etwas ausfällt, filtriert nach einigem Stehen und versetzt mit Calciumsulfatlösung: Niederschlag von $SrSO_4$, sofort oder allmälig entstehend, beweist
Sr die Gegenwart von Strontium. Das Baryumchromat wäscht man behufs Identificierung aus, löst in Salzsäure und prüft die Lösung durch Flammenfärbung und spectroscopisch.

Zweiter Fall: Es entsteht durch Kaliumchromat kein Niederschlag, dann setzt man gleich Calciumsulfat hinzu.

Den zweiten Teil der erhaltenen Carbonate löst man in Salzsäure, setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, erhitzt

bis nahe zum Sieden, filtriert nach etwa einer Viertelstunde. Das Filtrat darf sich bei erneutem Zusatz von Schwefelsäure nicht trüben. Man neutralisiert mit Ammoniak und setzt Ammonoxalat hinzu: weisser Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht löst, beweist Calcium. Will man ihn noch weiter prüfen, so filtriert man ab, wäscht aus, trocknet, erhitzt zum Glühen, löst in Salzsäure und prüft die Lösung spectroskopisch.

Behandlung der Gruppe V Mg, Na, K, NH_4.

Das Filtrat von Gruppe IV ist noch auf Magnesium, Kalium und Natrium zu untersuchen. Falls dasselbe klar und nicht zu sehr verdünnt ist (das Volumen nicht zu gross ist), kann man es direct auf Magnesium untersuchen, im anderen Falle dampft man es ein und entfernt den Schwefel durch wiederholtes Filtrieren.

Zur Untersuchung auf Magnesium versetzt man einen Teil der klaren Flüssigkeit, falls sie nicht schon stark alkalisch ist, mit Ammoniak, dann mit Natriumphosphat. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesium entsteht sofort ein weisser, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat (phosphorsaure Ammon-Magnesia) $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$. Ist die Quantität des Magnesiums gering, so bildet sich der Niederschlag nur allmälig, oft erst nach 24 Stunden. Er ist dann stets deutlich krystallinisch. Langsam sich ausscheidende Niederschläge sind nur dann beweisend für Magnesium, wenn sie krystallinisch sind, Spuren von amorphen Ausscheidungen können auch von Resten von Aluminium und der Metalle der Gruppe IV herrühren, welche der Fällung entgangen sind. Mg

Den grösseren Teil des Filtrats dampft man, falls wenig oder kein Magnesium gefunden wurde, zur Untersuchung auf Kalium und Natrium völlig zur Trockne, zuletzt auf dem Sandbad, bringt den Rückstand in einen Tiegel oder auf einen Porzellanscherben und erhitzt so lange auf freier Flamme, bis keine Dämpfe von Ammonsalzen mehr entweichen. Man achte darauf, dass auch an den Rändern kein Ammonsalz mehr haftet, da die vollständige Entfernung Bedingung für den Nachweis des Kaliums ist.

Den Rückstand löst man in einigen ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält Kalium und Natrium, nebst

Spuren von Magnesium. Man dampft dasselbe auf dem Wasserbad bis auf ein ganz geringes Volumen ein. Einen Tropfen dieser Lösung bringt man am Platindraht in die nicht leuchtend brennende Bunsen'sche Flamme: starke und einige Zeit andauernde Gelbfärbung der Flamme
Na beweist die Anwesenheit von Natrium in der zu untersuchenden Substanz[1]).

Man betrachtet die Flamme durch ein dickes dunkelblau gefärbtes Kobaltglas. Bei Anwesenheit von Kalium erscheint die Flamme purpurrot. Ist nur Kalium vorhanden, so erscheint die Flamme direct betrachtet blauviolett, doch ist dieses bei Analysen im Ganzen selten der Fall, weil sich geringe Verunreinigungen mit Natrium schwer ganz ausschliessen lassen. — Zur Bestätigung versetzt man den Rest der Lösung mit Natriumkobaltnitrit-Lösung $Na_3Co(NO_2)_6$. Bei Gegenwart von Kalium entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit $K_3Co(NO_2)_6$. Sind Natriumsalze vorhanden, so enthält der Niederschlag stets Natrium in wechselnder Menge (Kobaltgelb). (Steht Platinchlorid [H_2PtCl_6, Platinchlorwasserstoffsäure] zur Verfügung, so dampft man einen kleinen Teil der Lösung mit einigen Tropfen desselben auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf: bei Gegenwart von Kaliumsalzen bleibt ein unlöslicher gelber krystallinischer Rückstand von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6. — Nur dann für Kalium beweisend, wenn die Ammonsalze völlig entfernt sind.)

Falls viel Magnesium gefunden wurde, ist es zweckmässig, dasselbe vor der Untersuchung auf Alkalien zu entfernen. Zu dem Zweck erhitzt man die Lösung (den grösseren Teil des Filtrats) nach Zusatz von (alkalifreiem!) Barytwasser, filtriert, versetzt das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, dampft ein, glüht. Durch dieses Verfahren wird gleichzeitig etwa vorhandene Schwefelsäure, Phosphorsäure und andere Säuren, welche bei dem Nachweis des Kaliums durch Platinchlorid störend wirken könnten, entfernt.

Auf Ammonsalze ist schon in der Vorprüfung untersucht worden.

---

1) Schwache Gelbfärbung beweist natürlich auch Natrium, Spuren von Natrium sind aber eine ausserordentlich häufige und schwer ganz auszuschliessende Verunreinigung der Reagentien resp. der zu den Analysenmischungen verwendeten Materialien.

Aufsuchung der Säuren.

Vorbemerkungen.

1. Wenn die Untersuchung auf Basen (Metalle) die Abwesenheit aller Metalle ergeben hat, auch von Ammonsalzen, so braucht man nur auf Oxalsäure, Borsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Chromsäure zu untersuchen, da nur diese feste Form haben. (Dasselbe ist auch der Fall, wenn sich bei der Untersuchung auf Metalle nur Arsen gefunden hat).

2. Hat man Metalle gefunden, so braucht man nicht in jedem Falle auf sämtliche Säuren zu untersuchen, welche der Gang berücksichtigt, sondern nur auf diejenigen, welche mit allen gefundenen Metallen lösliche Verbindungen bilden; auf eine Säure, welche auch nur mit einem der gefundenen Metalle eine unlösliche Verbindung bildet, braucht man nicht zu untersuchen. Dadurch wird die Zahl der möglichen Säuren in den meisten Fällen sehr erheblich eingeschränkt und die Untersuchung erleichtert.

3. Die nachfolgenden Vorschriften bezüglich des Nachweises der Säuren werden in den meisten Fällen ausreichend sein, als unbedingt massgebend in allen Fällen sind sie indessen nicht anzusehen. Es kann sich wohl ereignen, dass sie nach Massgabe der gefundenen Basen resp. des gleichzeitigen Vorkommens mehrerer Säuren Modificationen erfordern. Es bedarf daher jedesmal einer besonderen Ueberlegung, ob im gegebenen Falle die gewählte Methode anwendbar ist und ob das mit derselben erhaltene Resultat unbedingt beweisend ist. Allgemein gültige Vorschriften, welche unter allen Umständen zu richtigen Resultaten führen müssen, lassen sich für die Säuren schwerlich aufstellen, da es kaum möglich ist, den Einfluss aller theoretisch möglichen Combinationen im Voraus zu übersehen.

4. Auch für die Säuren macht man zweckmässig einige Vorprüfungen:

a) Man versetzt die wässerige Lösung der Substanz mit Chlorbaryum (oder falls Silber, Blei oder Quecksilberoxydul gefunden war, mit Baryumnitratlösung). Bleibt die Lösung klar, so ist Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure ausgeschlossen.

b) Man versetzt die wässerige Lösung der Substanz mit Silbernitratlösung. Bleibt sie dabei klar, so ist Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure ausgeschlossen.

1. Kohlensäure CO_3H_2 (nur als Anhydrid CO_2 bekannt). Obwohl die Carbonate der meisten Metalle in Wasser unlöslich sind, können doch viele derselben unter Umständen neben löslichen Carbonaten gelöst enthalten sein, man tut deshalb gut, auf Kohlensäure in jedem Falle zu untersuchen.

2. Schweflige Säure SO_3H_2 (nur als Anhydrid SO_2 bekannt) bildet nur mit Alkalien leicht lösliche Verbindungen.

3. Thioschwefelsäure $S_2O_3H_2$ (als freie Säure gicht existenzfähig). Es ist nur auf die Alkaliverbindunen Rücksicht zu nehmen[1]).

4. Schwefelwasserstoff H_2S als Schwefelmetall ist ausgeschlossen bei Anwesenheit der Gruppen I, IIb und III.

Zur Untersuchung auf die genannten 4 Säuren übergiesst man eine Probe der Substanz im Reagensglas mit einigen Tropfen Wasser und giesst dann Salzsäure hinzu.

CO_2 1. Aufbrausen deutet auf Kohlensäure (kann jedoch allenfalls auch durch die andern Säuren verursacht sein). Zur Bestätigung hält man einen mit Barytwasser befeuchteten Glasstab in das Reagensglas: das Barytwasser bedeckt sich mit einer Haut von Baryumcarbonat oder man leitet das sich entwickelnde Gas in Kalkwasser (Trübung durch kohlensauren Kalk).

2. Stechender Geruch deutet auf schweflige Säure. Zur Bestätigung setzt man etwas verdünnte
SO_2 Lösung von Kaliumpermanganat hinzu: Entfärbung.

3. Tritt stechender Geruch auf unter gleichzeitiger Trübung der Flüssigkeit, so deutet dieses auf thioschwefelsaures Salz. Zur Bestätigung giesst man einige Tropfen der wässerigen Lösung der Substanz in Silbernitratlösung: Bildung von thioschwefelsaurem Silber $S_2O_3Ag_2$, als ein im ersten Moment rein weisser Nieder-

1) Die sonstigen Thioschwefelsäure Verbindungen sind nicht alle unlöslich, kommen aber zu selten vor.

schlag, der unter den Augen des Beobachters gelblich, gelb, gelbbraun, braun, schwarz wird (Bildung von Schwefelsilber Ag_2S. — $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$). $H_2S_2O_3$

Kohlensäure neben schwefliger Säure ist durch Einleiten des Gases in Kalkwasser erkennbar.

4. Geruch nach Schwefelwasserstoff, Schwärzung eines mit Bleiacetatlösung getränkten, dann zwischen Filtrierpapier abgedrückten Filtrierpapierstreifens beweist Schwefelwasserstoff. H_2S

5. Schwefelsäure H_2SO_4 ist ausgeschlossen bei Gegenwart von Blei, Baryum und Strontium. Zur Prüfung säuert man eine Probe der wässerigen Lösung mit Salzsäure an und setzt Chlorbaryumlösung hinzu: weisser in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat. — Enthält die Substanz Silber, so nimmt man statt Salzsäure und Chlorbaryum Salpetersäure und Baryumnitrat. H_2SO_4

6. Salzsäure HCl ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Silber, Quecksilber als Oxydulsalz (Blei). Man säuert eine Probe der wässerigen Lösung mit Salpetersäure an und versetzt sie mit Silbernitrat: weisser, käsiger in Ammon leicht löslicher Niederschlag (von Chlorsilber AgCl) beweist Salzsäure. Bei Spuren von Salzsäure entstehen nur Trübungen. HCl

7. Salpetersäure HNO_3 kann stets zugegen sein. Man löst in einer Probe der wässerigen Lösung der Substanz Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol) oder schwefelsaures Eisenoxydulammon (vorzuziehen, weil es leichter frei von Oxyd zu halten ist) unter Erwärmen bis nahe zur Sättigung, filtriert, wenn nötig[1]). Die völlig erkaltete Lösung schichtet man vorsichtig auf concentrierte Schwefelsäure (1—2 ccm im Reagensglas), indem man sie an der Wand des schräg gehaltenen Reagensglases herablaufen lässt: brauner Ring an der Berührungsebene beider Flüssigkeiten, der sich bei vorsichtigem Schütteln verbreitert, bei stärkerem Schütteln unter starker Erhitzung der Flüssigkeit verschwindet, beweist Salpetersäure. HNO_3 Die Reaction beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd, welches sich in der Kälte mit brauner Farbe in Ferrosulfatlösung löst, beim Erhitzen entweicht, indem es sich an der Luft zu Untersalpetersäure und salpetriger Säure oxydiert (rotgelbes Gas). Zur Entdeckung

1) Leichte Trübungen braucht man nicht zu beachten.

von Spuren mehr geeignet: man bringt einige Tropfen der wässerigen Lösung in einige ccm Diphenylamin-haltiger concentrierter Schwefelsäure: Blaufärbung.

8. Phosphorsäure H_3PO_4 ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Gruppe IIb, III, IV und Magnesium. Zur Prüfung säuert man eine Probe der wässerigen Lösung mit Essigsäure an oder falls die Lösung an sich sauer reagiert, alkalisiert man zuerst mit Ammon, säuert dann mit Essigsäure an und setzt Uranylnitratlösung hinzu: gelblichweisser Niederschlag von Uranylphosphat $(UrO_2)_2HPO_4$; oder: man bringt einige Tropfen der Lösung zu einigen ccm Ammoniummolybdatlösung: gelber Niederschlag, in
H_3PO_4 Ammon löslich.

9. Oxalsäure $C_2H_2O_4$ ist ausgeschlossen bei Anwesenheit von Gruppe I, IIb, III, IV. Zur Prüfung säuert man die Lösung schwach mit Essigsäure an (resp., wenn sie an sich sauer reagierte, neutralisiert man zuerst mit Ammoniak und säuert dann schwach an) und setzt dann Calciumsulfatlösung hinzu: weisser in Essigsäure unlös-
$C_2H_2O_4$ licher Niederschlag (von Calciumoxalat $C_2CaO_4 + H_2O$).

10. Borsäure $H_3(BO)_3$ ist ausgeschlossen bei Anwesenheit der Gruppe I, IIb, III, IV und Magnesium. Man mischt eine kleine Quantität der Substanz mit etwas concentrierter Schwefelsäure, dann mit einigen ccm Alkohol und zündet den Alkohol an: gelbgrüne resp. grüne Flammenfärbung beweist Borsäure[1]); oder: man säuert die Lösung mit Salzsäure an, legt einen Streifen Curcumapapier hinein, sodass er sich nur zur Hälfte in der Mischung befindet und dampft auf dem Wasserbad ein: das Curcumapapier
$H_3(BO)_3$ färbt sich rötlichbraun.

11. Die Prüfung auf Chromsäure H_2CrO_4 ist nur nötig, wenn die Lösung gelb oder orange gefärbt ist. Man erwärmt eine kleine Quantität der Substanz mit Salzsäure + Alkohol: Grünfärbung durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd und Aldehydgeruch (durch Oxydation
H_2CrO_4 des Alkohols).

12. Prüfung auf Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$. Man säuert mit Salzsäure an und setzt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu: blauer Niederschlag von
$H_4Fe(CN)_6$ Berlinerblau.

1) Bei Gegenwart von viel Chloriden kann sich dabei Chloräthyl bilden, das mit einer blaugrün gesäumten Flamme brennt.

13. Chlorsäure $HClO_3$ kann stets vorhanden sein. Man macht zweckmässig eine Vorprüfung, indem man eine Probe der Substanz im Reagensglas mit Salzsäure gelind erwärmt: bei Gegenwart von Chlorsäure tritt ein grüngelbliches Gas und chlorähnlicher Geruch auf (Bildung von Chlor und Unterchlorsäure). Ein mit Indigolösung befeuchtetes Stück Filtrierpapier, an die Mündung des Reagensglases gedrückt, wird schnell entfärbt. Zur Bestätigung dient der Uebergang der Chlorate (chlorsaure Salze) in Chloride beim Erhitzen. Man glüht etwas von der Substanz im Porzellantiegel oder auf einem Porzellanscherben, löst den Rückstand nach dem Erkalten in Wasser, filtriert, wenn nötig, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und setzt Silbernitratlösung hinzu: weisser Niederschlag (von Chlorsilber) beweist Chlorsäure. War indessen in der Substanz Salzsäure gefunden, so muss diese vorher entfernt werden (Ausfällung mit Silbernitrat, Filtrieren, Eindampfen zur Trockne, Glühen etc.). $HClO_3$

14. Jodwasserstoffsäure HJ ist ausgeschlossen bei Gegenwart von Silber, Blei, Quecksilber. Man säuert eine Probe der Lösung mit rauchender Salpetersäure an und schüttelt mit ein wenig Chloroform. Dasselbe nimmt das freiwerdende Jod mit violetter Farbe auf. HJ

15. Bromwasserstoffsäure HBr ist gleichfalls ausgeschlossen bei Gegenwart von Silber, Blei, Quecksilber. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an, setzt etwas Chlorwasser hinzu und schüttelt mit ein wenig Chloroform, dasselbe färbt sich durch das freiwerdende Brom gelb. In Ermangelung von Chlorwasser kann man auch einige Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat hinzusetzen, welches aus der Salzsäure Chlor in Freiheit setzt. Ist gleichzeitig Jodwasserstoffsäure vorhanden, so färbt sich das Chloroform nicht gelb, sondern bräunlich-violet; schüttelt man es indessen mit tropfenweise zugesetztem Chlorwasser, so wird es bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure gelb, bei Abwesenheit derselben entfärbt. HBr

Die arsenige Säure ist schon bei den Metallen behandelt[1]).

1) Arsensäure und Antimonsäure sind im Gange nicht berücksichtigt. Die erstere fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, wenigstens theilweise, als Arsensulfür As_2S_3 (mit Beimischung von Schwefel) aus.

Bezüglich der Frage, ob sich nicht einzelne Säuren gegenseitig ausschliessen oder ob alle gleichzeitig vorhanden sein können, ob man also auf alle diejenigen untersuchen muss, welche nach Massgabe der gefundenen Metalle vorhanden sein können, ist Folgendes zu bemerken:

Als Alkalisalze können wohl alle Säuren gleichzeitig vorhanden sein, mit Ausnahme von Schwefelalkalien, (einschliesslich Schwefelammon) und Chromaten, welche sich gegenseitig zersetzen; sobald man aber zum Zweck des Nachweises Säuren, z. B. Salzsäure, hinzusetzt und dadurch die Säuren selbst in Freiheit setzt, können Umsetzungen eintreten. Als ganz inactiv, keiner Umsetzung unter den Bedingungen der Analyse fähig, können von den abgehandelten Säuren eigentlich nur Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, allenfalls Oxalsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure angesehen werden. Alle anderen Säuren sind einer Zersetzung fähig. Die Säuren teilen sich dabei in 2 Kategorien. Sie wirken entweder als Reductionsmittel, indem sie selbst oxydiert werden, oder sie wirken umgekehrt als Oxydationsmittel, indem sie selbst reduciert werden.

In die erste Kategorie gehören:

	Oxydationsproduct
Schweflige Säure[1])	Schwefelsäure
Schwefelwasserstoffsäure	Schwefel (und Pentathionsäure)
Salzsäure	Chlor
Jodwasserstoffsäure	Jod
Bromwasserstoffsäure	Brom

In die zweite Kategorie gehören:

	Reductionsproduct
Salpetersäure	Salpetrige Säure
Chromsäure	Chromoxyd
Chlorsäure	Unterchlorsäure, Chlor (event. Salzsäure).

Die Säuren der ersten Kategorie und die Säuren der zweiten Kategorie wirken meistens partiell zersetzend auf einander ein, mitunter auch vollständig, sodass eine Säure

1) Die schweflige Säure kann auch umgekehrt oxydierend wirken, jedoch nur auf Schwefelwasserstoff, indem sich aus dem Gemisch Schwefel und Pentathionsäure bildet.

ganz ausscheidet. So verläuft die Umsetzung der Chromsäure mit der schwefligen Säure vollständig nach der Formel



$$2(CrO_4H_2) + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Ist also mehr schweflige Säure vorhanden, als dieser Formel entspricht, so verschwindet die Chromsäure vollständig, ist dagegen mehr Chromsäure vorhanden, so verschwindet umgekehrt die schweflige Säure. Ebenso wird Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt. Auf andere oxydierbare Säuren wirkt die Chromsäure nicht so stark oxydierend ein, so bleibt z. B. die Einwirkung auf Salzsäure in verdünnten Lösungen aus. Auf diese Möglichkeit von Umsetzungen ist stets Rücksicht zu nehmen.

II. Untersuchung der nur in Säuren löslichen Substanzen.

Vorprüfung.

1. Man erhitzt eine Probe im Schmelzröhrchen; verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Teile des Röhrchens, so kann es sich nur um Quecksilberverbindungen oder arsenige Säure handeln. Bleibt ein Rückstand, so schneidet man das Röhrchen nach dem Erkalten durch, feuchtet den Rückstand mit Wasser an und prüft die Reaction; ist sie alkalisch, so enthält die Substanz Calcium oder Magnesium als Oxyd, Carbonat oder Oxalat.

2. Man erwärmt eine Probe mit Salzsäure, übersättigt mit Natron und erhitzt: Entwicklung von Ammon deutet auf phosphorsaure Ammonmagnesia oder Quecksilberamid-Verbindungen (flüchtig).

Ist die Lösung der Substanz durch Salzsäure oder Salpetersäure + Salzsäure bewirkt, so fällt die erste Gruppe natürlich fort, jedoch kann trotzdem Blei vorhanden sein, welches sich dann in Gruppe IIb findet.

In jedem Fall muss man die sauren Lösungen vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff stark verdünnen, namentlich die salpetersauren und salpeter-salzsauren Lösungen, weil sonst die Metalle der Gruppe II schwer ausfallen und falls Salpetersalzsäure zur Lösung benutzt war, viel Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird, die Ausfällung also erheblich verzögert wird. — Treten beim Verdünnen Trübungen oder Ausscheidungen ein, was namentlich bei Antimon, Zinn, Wismuth, Queck-

silber vorkommen kann, so brauchen dieselben nicht berücksichtigt zu werden, man leitet vielmehr direkt in die getrübte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Der Gang der Analyse ist bis Gruppe III derselbe. Von da an aber ein etwas anderer, weil in sauren Lösungen auf die Möglichkeit Rücksicht genommen werden muss, dass die alkalischen Erden und Magnesium in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure oder Oxalsäure vorhanden sein können und diese dann gleichfalls in die Gruppe III hinein geraten würden, während sie eigentlich zu Gruppe IV resp. V gehören.

Zur Erleichterung der Erkennung zerlegt man die Gruppe III zweckmässig in 2 Untergruppen:

IIIa Fällung durch Ammoniak,
IIIb Fällung durch Schwefelammon.

Der Gang der Analyse ist demnach folgender:

Das Filtrat von Gruppe II (Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlag) wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs in einer Schale eingedampft, dann mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen. Nach dem Erkalten setzt man Chlorammoniumlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu und filtriert.

a) Das Filtrat enthält nur Zink und Mangan (letzteres unvollständig, ein Teil wird wohl stets mitgefällt);
b) der Niederschlag alle anderen in Betracht kommenden Körper.

a) Das Filtrat wird mit Schwefelammon versetzt und der entstehende Niederschlag so behandelt, wie in dem Gang für die in Wasser löslichen Substanzen bei Gruppe III S. 20 vorgeschrieben ist, wobei man jedoch nur auf Zink und Mangan Rücksicht zu nehmen braucht. Das Filtrat von dem durch Schwefelammonium bewirkten Niederschlag ist wie gewöhnlich auf die Gruppe IV und V zu untersuchen, d. h. mit Ammoniumcarbonat zu versetzen. Alkalien können indessen in demselben kaum vorhanden sein, wenn man die ursprüngliche Substanz vor der Behandlung mit Säuren mit Wasser ausgezogen hatte.

b) Der Niederschlag wird gut ausgewaschen. Der Gang der Untersuchung desselben ist ein verschiedener, je nachdem Phosphorsäure, Oxalsäure oder Borsäure

sämtlich oder eine der genannten Säuren im Niederschlag vorhanden ist oder dieselben fehlen. Man muss daher zuerst auf diese untersuchen.

1. Zur Prüfung auf Phosphorsäure löst man eine kleine Probe des Niederschlages in Salpetersäure und stellt die Reaction mit molybdänsaurem Ammon an.

2. Zur Prüfung auf Oxalsäure und Borsäure kocht man eine Probe des Niederschlages einige Zeit mit Natriumcarbonatlösung: dabei gehen Oxalsäure und Borsäure in die alkalische Lösung über. Man filtriert. Im Filtrat erkennt man die Oxalsäure durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Calciumchloridlösung, die Borsäure durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure und Verdampfen mit Curcumapapier (siehe die Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen auf Säuren). Je nachdem nun eine dieser Säuren gefunden ist (oder mehrere) oder nicht, ist der weitere Gang verschieden.

Erster Fall: Es ist keine der Säuren vorhanden.

Die Untersuchung des Niederschlages erfolgt genau so, wie es für den durch Schwefelammon verursachten Niederschlag bei dem Gang der in Wasser löslichen Substanzen S. 20 vorgeschrieben ist.

Zweiter Fall: Es ist eine oder mehrere der Säuren vorhanden.

Die weitere Untersuchung erfordert, dass die Säuren eliminiert werden. Das geschieht in verschiedener Weise.

a) Es ist nur Oxalsäure oder Borsäure oder beide zugleich vorhanden.

Man kocht den Niederschlag längere Zeit mit Natriumcarbonatlösung, filtriert, wäscht aus, löst den Niederschlag durch Aufgiessen von verdünnter Salzsäure (1 T. Salzsäure, 3 T. Wasser) auf das Filter und fällt die Lösung mit Ammon: Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, dann mit Natronlauge erhitzt und filtriert. Das alkalische Filtrat enthält das Aluminium, der Rückstand Eisen, Chrom, event. auch noch Mangan, soweit diese Metalle vorhanden sind. Die Untersuchung geschieht genau so wie bei den wasserlöslichen Substanzen nach S. 20 u. 22.

b) Es ist Phosphorsäure vorhanden.

Man löst den Niederschlag in Salpetersäure, setzt etwas rauchende Salpetersäure hinzu, erhitzt, und trägt in die Lösung Stanniol (Zinn) ein, welches unter heftiger Reaction zu Zinnoxyd oxydiert wird, indem es gleichzeitig die Phosphorsäure bindet. Man prüft von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf Phosphorsäure und setzt das Eintragen von Zinn unter Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen frei ist von Phosphorsäure. Hierzu ist meistens ziemlich viel Zinn erforderlich. Man filtriert, entfernt den grössten Teil der überschüssigen Salpetersäure durch Verdampfen, übersättigt dann mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und so verfahren, wie oben bei der Oxalsäure angegeben ist, d. h. mit Ammon gefällt etc.

c) Es ist gleichzeitig Phosphorsäure und eine der beiden anderen Säuren oder beide zugleich vorhanden.

Man entfernt zuerst die Phosphorsäure, wie oben angegeben, und verfährt auch im Uebrigen ebenso, nur mit dem Unterschied, dass man nicht allein mit kohlensaurem Natron alkalisiert, sondern längere Zeit damit kocht, wie es bei Oxalsäure und Borsäure angegeben ist, um auch diese Säuren zu entfernen. Der ausgewaschene Niederschlag wird wiederum in Salzsäure gelöst, mit Ammon gefällt etc. Die Untersuchung auf Alkalien kann, wenn die ursprüngliche Substanz vorher gründlich mit Wasser ausgezogen war, unterlassen werden.

Untersuchung auf Säuren.

Vorbemerkungen.

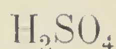
1. Bei der Untersuchung auf Säuren sind nur diejenigen Verbindungen zu berücksichtigen, welche in Wasser unlöslich sind (Tabelle darüber in Fresenius: Qualit. Analyse)[1].

2. Was die Anwendung der folgenden Vorschriften betrifft, so gilt darüber dasselbe, was in dem gleichen Abschnitt der wasserlöslichen Substanzen gesagt ist.

CO_2, SO_2 1. Zur Untersuchung auf Kohlensäure, schweflige
H_2S Säure und Schwefelwasserstoff (Schwefelmetalle)

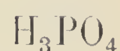
[1] Auch die Bemerkungen bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen auf Säuren (27 u. ff, geben genügenden Anhalt.

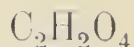
übergiesst man mit Salzsäure und verfährt im Uebrigen, wie bei den in Wasser löslichen Verbindungen.

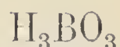
2. Zur Untersuchung auf Schwefelsäure erhitzt man eine Probe der Substanz mit Salzsäure oder Salpetersäure, filtriert, verdünnt und versetzt die Lösung mit Chlorbaryum resp. Baryumnitrat.  H_2SO_4

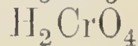
3. Zur Untersuchung auf Salzsäure erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, filtriert, verdünnt das Filtrat und prüft es mit Silbernitrat. Enthielt die Substanz Quecksilber, so erhitzt man eine Probe der Substanz mit Natriumcarbonatlösung oder Natronlauge, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat.  HCl

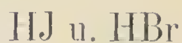
4. Salpetersäure kann in Form basischer Salze vorhanden sein, namentlich als bas. salpetersaures Wismuth, bas. salpetersaures Blei oder Quecksilber, auch als salpeters. Diquecksilberamin = Mercuroammoniumnitrat. Man kocht eine Probe mit Natronlauge, filtriert und prüft das Filtrat auf Salpetersäure.  HNO_3

5. Zur Untersuchung auf Phosphorsäure prüft man die salpetersaure (oder salzsaure) ev. filtrierte Lösung mit molybdänsaurem Ammon.  H_3PO_4

6. Zur Untersuchung auf Oxalsäure zieht man eine Probe der Substanz mit Salzsäure aus, übersättigt stark mit Natriumcarbonat, kocht einige Zeit, filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Calciumsulfat.  $C_2H_2O_4$

7. Zur Untersuchung auf Borsäure dient dasselbe Verfahren wie bei wässerigen Lösungen[1]).  H_3BO_3

8. Zur Untersuchung auf Chromsäure kocht man eine Probe mit Salzsäure und Alkohol: Grünfärbung.  H_2CrO_4

9. Zur Untersuchung auf Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure löst man die Substanz in Salzsäure und verfährt wie gewöhnlich; ist sie jedoch in Salzsäure unlöslich, so mischt man sie mit dem mehrfachen Volumen einer Mischung aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Salpeter und schmilzt das Gemisch im Porzellantiegel. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält Jod und Brom als Alkalisalze und ist in der gewöhnlichen Weise zu untersuchen.  HJ u. HBr

---

1) Enthält die Substanz Kupfer- oder Baryumverbindungen, so kann eine Grünfärbung der Flamme auch durch diese verursacht werden, ohne dass Borsäure vorhanden ist. Man tut gut, diese vorher zu beseitigen (Kochen der Substanz mit Natriumcarbonatlösung, welche die Borsäure aufnimmt).

III. Untersuchung von in Wasser und Säuren unlöslichen Substanzen.

Es kommen hauptsächlich folgende Substanzen in Betracht: Schwefel, Kohle, Zinnsäure, Antimonsäure, Chlorsilber, Chlorblei, Bleisulfat; Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, Barymsulfat, Strontiumsulfat, Calciumsulfat, Kieselsäure und Silicate.

Schwefel gibt sich beim Erhitzen der Substanz zu erkennen durch eigentümlichen Geruch und durch Verbrennen event. mit blauer Flamme unter Bildung von schwefliger Säure. Erhitzt man eine Probe in Schmelzröhren, so gibt sie gelbbraunen Dampf und es sublimiert Schwefel. Kohle ist zu vermuten, wenn die Substanz sehr dunkel gefärbt ist, sie gibt sich zu erkennen, wenn man kleine Anteile der Substanz in schmelzenden Kalisalpeter (im Tiegel) einträgt: Verbrennung unter Feuererscheinung, Graphit verbrennt dabei allerdings nicht, oder doch nur sehr schwer.

Im Uebrigen ist folgender Gang einzuschlagen:

Man verreibt die, bei Gegenwart von Schwefel vorher mit Schwefelkohlenstoff extrahierte, Substanz zu einem möglichst feinen Pulver, mischt sie in der Reibschale möglichst sorgfältig mit dem 3- bis 4 fachen Volumen kohlensaurem Natron-Kali (Gemisch gleicher Teile von entwässertem kohlensaurem Natron und Kali) und etwas Salpeter, erhitzt das Gemisch im Porzellantiegel zum Schmelzen und hält es etwa 20 Minuten im geschmolzenen Zustand. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat enthält die Säuren, jedoch ist auch auf Metalle der Gruppe IIa, auf Blei und Aluminium in demselben Rücksicht zu nehmen[1])[2]), der ausgewaschene Rückstand enthält die Metalle, er ist in Säure

---

1) Bei Gegenwart von Chromoxyd kann ein Teil oxydiert werden und als chromsaures Alkali in Lösung gehen (gelbe Farbe).

2) Zweckmässig bringt man vorher zur Untersuchung auf diese Metalle die Kieselsäure zur Abscheidung: Ansäuern eines Teiles der alkalischen Lösung mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes bis 110°, Befeuchten mit Salzsäure, nach einer halben Stunde Zusatz von Wasser, Erwärmen: Rückstand Kieselsäure, Filtrat ist nach dem Gang für die in Wasser löslichen Substanzen auf die genannten Metalle zu untersuchen.

zu lösen[1]), die verdünnte Lösung aber nach dem Gange für die in Wasser löslichen Substanzen zu untersuchen, weil er Phosphorsäure, Borsäure oder Oxalsäure nicht enthalten kann. Enthält die Substanz Kohle, so verbrennt dieselbe mehr oder weniger vollständig.

B. Es liegt eine Flüssigkeit zur Analyse vor.

Man beachte zunächst den Geruch.

I. Die Flüssigkeit hat einen ausgeprägten Geruch. — Es kann vorhanden sein:

1. Freies Ammoniak. — Charakteristischer Geruch, alkalische Reaction, Bläuung eines befeuchteten roten Lacmuspapiers über der Flüssigkeit event. bei gelindem Erwärmen, Bildung von Nebeln mit Salzsäure, Schwärzung eines mit Mercuronitrat (salpetersaurem Quecksilberoxydul) getränkten Filtrierpapierstreifens. Hinterlässt eine Probe, auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad verdampft, keinen merklichen Rückstand, so ist nur freies Ammoniak vorhanden.

2. Ammoniumcarbonat. Dieselben Kriterien, ausserdem noch Aufbrausen bei Zusatz von Salzsäure.

3. Freies Chlor. Charakteristischer Geruch. Bleichung eines Lacmuspapierstreifens, der in das Reagensglas geschoben wird. Bei Zusatz von etwas Jodkaliumlösung Braunfärbung, Chloroform dann damit geschüttelt, färbt sich violet.

4. Freies Brom. Geruch, Bleichung eines Lacmuspapierstreifens. Ein wenig Chloroform mit der Flüssigkeit geschüttelt, färbt sich gelb durch Aufnahme von Brom.

5. Freier Schwefelwasserstoff. Charakteristischer Geruch. Schwärzung von Bleipapier. Alle Metalle der Gruppe I und II sind ausgeschlossen, auch III, falls die Flüssigkeit nicht stark sauer reagirt.

6. Schwefelammonium resp. Schwefelalkali. Dieselben Kriterien wie bei 5, ausserdem alkalische Reaction und schwarze Fällung bei Zusatz eines Eisenoxydulsalzes. Alle Metalle der Gruppe I, II b und III sind ausgeschlossen, dagegen können II a, IV und V vorhanden sein.

---

1) Löst sich der Rückstand nicht vollständig in Säure, so behandelt man den Rest so, wie es im folgenden Abschnitt „Untersuchung von regulinischen Metallen" für den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand angegeben ist.

II. Die Flüssigkeit zeigt keinen ausgeprägten Geruch.

a) Sie reagirt stark sauer.

Es ist Rücksicht zu nehmen auf:

1. Freie Salzsäure. Man setzt zu einer Probe einige Tropfen Silbernitrat: weisser Niederschlag von Chlorsilber, in Salpetersäure unlöslich, löslich in Ammoniak. Verdünnte Methylviolettlösung wird beim Zutropfen entfärbt resp. grün gefärbt.

2. Freie Salpetersäure. Salpetersäurereaction und dasselbe Verhalten zu Methylviolet oder auch Erwärmen mit einem Stückchen Federfahne oder Wollfaden: Gelbfärbung desselben. Der herausgenommene und abgewaschene Wollfaden oder Federfahne wird beim Uebergiessen mit Ammoniak orange.

Hat man die eine oder andere dieser Säuren gefunden, so verdampft man eine Probe auf dem Uhrglas. Bleibt kein merklicher Rückstand, so handelt es sich nur um freie Säuren und zwar kann ausser den genannten Säuren noch schweflige Säure, Jod- und Bromwasserstoffsäure vorhanden sein. Bleibt ein Rückstand, so ist der gewöhnliche Gang der Analyse einzuschlagen (S. 9).

b) sie reagirt stark alkalisch.

Die alkalische Reaction kann abhängen von der Gegenwart der Oxyde des Baryum, Strontium, Calcium (Erdalkalimetalle) und der Alkalimetalle resp. der Carbonate derselben[1]).

Bei Gegenwart von Erdalkalimetallen ist die Flüssigkeit von vornherein trüb und trübt sich noch mehr beim Einleiten von Kohlensäure. Die Gegenwart von alkalischen Erden schliesst die gleichzeitige Gegenwart von Alkalihydraten nicht aus, wohl aber die der kohlensauren Alkalien.

Trotz der alkalischen Reaction können noch weitere Metalle vorhanden sein, vor Allem die Gruppe II a, aber auch andere; so ist Bleioxyd in Natron- und Kalihydrat löslich, ebenso Zinkoxyd und Aluminiumoxyd. Die gleichzeitige Gegenwart von Ammonsalzen erweitert noch den Kreis der möglichen Metalle, so kann Eisen und Mangan in Form von Oxydulverbindungen vorhanden sein, ferner Kupfer und Silber. Selbst kohlensaure Alkalien schliessen nicht

---

1) Aber auch die Alkaliverbindungen der Borsäure, Chromsäure, schwefligen Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure (secundäres und tertiäres Salz) können vorhanden sein.

alle Metalle aus, so kann Gruppe II a vorhanden sein und Kupfer. Sind kohlensaure Alkalien und Ammonsalze zugleich vorhanden, so kann Gruppe II a, Kupfer, Silber, Zink, Magnesium vorhanden sein, Eisen als Oxydulverbindung (aber nicht Mangan), unter Umständen — nämlich, wenn neben kohlensaurem Alkalihydrat auch Alkalihydrat vorhanden ist, was sich nicht entscheiden lässt — auch Blei und Aluminium.

Hat die Vorprüfung für sich allein kein entscheidendes Resultat ergeben, so geht man zur eigentlichen Analyse über, und zwar behandelt man stark saure Lösungen nach dem für die in Säuren löslichen Substanzen angegebenen Gang, alkalische, neutrale und schwach saure nach dem für die in Wasser löslichen Substanzen geltenden Gang, nachdem man die Flüssigkeit event. vorher auf 50 bis 100 ccm verdünnt hat. Alkalische Flüssigkeiten neutralisiert man zuerst mit Salzsäure, setzt dann noch 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu, neutralen und schwach sauren setzt man direct 8—10 Tropfen Salzsäure hinzu[1]).

Für die Untersuchung auf Säuren ist erforderlichenfalls ein Teil der Flüssigkeit einzudampfen.

II. Analysengang für einige besondere Fälle.

I. Untersuchung von regulinischen Metallen.

Man erhitzt das Metall resp. die Legierung[2]) in möglichst fein verteiltem Zustand im Kölbchen mit Salpetersäure (von 1,3 spec. Gewicht), so lange bis keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet. Das Metall löst sich entweder vollständig auf (abgesehen von Spuren von Kohle, Carbide, Silicide, die häufig ungelöst bleiben), oder es bleibt ein weisser Rückstand.

Erster Fall: Es löst sich vollständig auf. Man verdünnt die Lösung und behandelt sie so wie eine wässerige Lösung.

---

1) Entsteht beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure ein Niederschlag, so kommt ausser Gruppe I auch Gruppe IIa darin in Betracht, sowie Borsäure (und Kieselsäure). Man muss diesen Niederschlag dann abfiltrieren, auswaschen und für sich analysieren.

2) Auf Anwesenheit von Gold und Platin ist nicht Rücksicht genommen worden; in den meisten Fällen ist es auch nicht nötig, auf die Erdalkalimetalle, Magnesium, Kalium oder Natrium zu untersuchen; hierzu muss eine besondere Veranlassung vorliegen.

Zweiter Fall: Es bleibt ein weisser Rückstand[1]).

Man filtriert ab, verdünnt das Filtrat und behandelt es nach dem Gang für wässerige Lösungen, den Rückstand wäscht man gut aus, trocknet ihn, mischt ihn sorgfältig mit etwa dem 4fachen Volumen eines Gemisches gleicher Teile trocknem kohlensaurem Natron und Schwefel, schmilzt das Gemisch in einem gut bedeckten Porzellantiegel, lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit Wasser. Die Lösung resp. das Filtrat, wenn beim Behandeln mit Wasser ein Rückstand bleibt, enthält die Metalle der Gruppe II a als Schwefelmetalle; es wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag ausgewaschen und nach dem unter der Ueberschrift „Behandlung des Niederschlages II a" angegebenen Gange bei der Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen S. 15 behandelt.

Bleibt bei dem Auflösen der Schmelze in Wasser ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Salpetersäure und untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange auf etwa vorhandene Metalle der Gruppe II b und III.

II. Erkennung einfacher chemischer Verbindungen.

Es ist mitunter aus der Beschaffenheit der zu untersuchenden Substanz oder den begleitenden Umständen zu entnehmen, dass die zu untersuchende Substanz kein Gemisch ist, sondern ein einfacher chemischer Körper: entweder eine Säure oder eine Base, oder ein Salz oder auch ein Metalloid[2]). Der Gang der Untersuchung kann dann oft eine wesentliche Abkürzung erfahren: nicht selten ist es möglich, die Natur der zur Untersuchung vorliegenden Substanz durch eine einfache Vorprüfung und eine daran sich anschliessende Reaction festzustellen. Für diese Art der Untersuchung soll die nachfolgende Anleitung einigen Anhalt gewähren. Aber auch, wenn die Erkennung der Substanz auf diesem Wege nicht möglich ist, kürzt sich

1) Derselbe sieht nicht immer rein weiss aus, oft bläulich bei Gegenwart von Kupfer. Ist er erheblich dunkel gefärbt, so deutet dies auf Gold und Platin. In diesem Falle kann man zur Lösung der Legirung auch Salpetersalzsäure benutzen.

2) Für die Erkennung der Metalle gilt der oben für regulinische Metalle angegebene Weg.

der Analysengang naturgemäss erheblich ab. Liegt z. B. ein krystallisiertes Salz vor, so genügt es im Allgemeinen, eine Base und eine Säure nachzuweisen, indessen ist doch die Möglichkeit, dass ein Doppelsalz vorhanden sein kann, nicht ausser Betracht zu lassen. Diese Untersuchung wird aber dadurch sehr erleichtert, dass bei Weitem nicht alle Metalle Doppelsalze bilden und dass, abgesehen von isomorphen Mischungen, als zweite Base in praxi kaum etwas anderes, als Kalium, Natrium und Ammonium berücksichtigt zu werden braucht. Was die Säure betrifft, so genügt die Auffindung einer Säure. Es ist dabei nur der Punkt zu beachten, dass man sich nicht durch Spuren von Verunreinigungen täuschen lässt.

A. Untersuchung von festen Körpern.

Man prüfe zunächst die Löslichkeit in Wasser und Säuren.

a) Die Substanz ist in Wasser löslich.

1. Man erhitzt eine Probe der Substanz im Glühröhrchen. Verflüchtigt sie sich vollständig aus dem unteren Teil des Röhrchens (Sublimatbildung), so kann nur Oxalsäure, ein Ammonsalz oder ein Quecksilbersalz, wahrscheinlich Quecksilberchlorid vorliegen. Man prüft auf Oxalsäure mit Calciumsulfat, auf Ammonsalz durch Erhitzen mit Natronlauge, auf Quecksilber mit frisch bereiteter Zinnchlorürlösung. Hat man Oxalsäure gefunden und saure Reaction der Lösung constatiert, so braucht auch bei vollständiger Verflüchtigung nicht notwendig freie Oxalsäure vorzuliegen, da diese auch ein saures Ammonsalz bildet. Die Untersuchung auf Ammon gibt die Entscheidung.

2. Man erhitzt eine Probe der Substanz am Platindraht in der Bunsen'schen Flamme. Eine etwa auftretende Färbung der Flamme ermöglicht oft eine schnelle Erkennung der Substanz, ohne dass man nötig hat, den ganzen Gang durchzumachen. Beobachtet man z. B. Violetfärbung der Flamme, so prüft man sofort mit Natriumkobaltinitrit (S. 26) oder Platinchlorid auf Kalium, bei Grünfärbung auf Baryum und Borsäure event. auch auf Kupfer.

3. Man prüft die Reaction der Lösung. Ist dieselbe stark sauer, so liegt ein saures Salz der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure vor. Vgl. die Untersuchung von Flüssigkeiten in diesem Abschnitt S. 45 u. ff. Im Uebrigen ist sowohl bezüglich der Basen, als auch der Säuren der Gang einzuschlagen, welcher für die in Wasser löslichen Substanzen gilt.

b) Die Substanz ist nur in Säuren löslich.

Man erhitzt eine Probe im Glühröhrchen.

a) Sie verflüchtigt sich vollständig aus dem untern Teil des Röhrchens: Quecksilberverbindungen (gelbe oder rote Farbe deutet auf Oxyd, scharlachrote auf Jodid [beim Erhitzen mit Salpetersäure Jod-Dämpfe] oder Sulfid [nur in Königswasser löslich], weisse auf Chlorür oder Amidochlorid, schwarze auf salpetersaures Diquecksilberamin) oder auf arsenige Säure (allenfalls auch Arsenmetall): Sublimation von arseniger Säure in krystallinischer Form.

b) Sie verflüchtigt sich nicht. Man erhitzt eine kleine Probe auf dem Platinblech, befeuchtet den Rückstand mit Wasser und prüft die Reaction. Ist sie stark alkalisch, so besteht die Substanz aus Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd (event. auch Baryum- und Strontiumoxyd) für sich oder in Verbindung mit Kohlensäure oder Oxalsäure. Man löse die geglühte Probe in Salzsäure und prüfe die Flammenfärbung.

2. Man erhitzt die Substanz mit Natronlauge oder besser: man löst sie in etwas Salzsäure, falls sie darin löslich ist, übersättigt mit Natronlauge und erhitzt: Ammoniakentwicklung deutet auf Ammonmagnesiumphosphat oder eine Quecksilberamidverbindung (siehe oben). Im Uebrigen ist der gewöhnliche Gang für die in Säuren löslichen Substanzgemische anzuwenden. Bezüglich der Säuren ist zu bemerken, dass keine Säure vorhanden sein kann, welche mit der gefundenen Base (oder einer derselben, falls ein Doppelsatz vorliegt), in Wasser lösliche Verbindungen bildet.

c) Die Substanz in Wasser und Säuren unlöslich.

Es ist derselbe Gang einzuschlagen, wie es oben für die Gemische angegeben ist.

B. Untersuchung von Flüssigkeiten.

Vorprüfung.

a) Die Flüssigkeit hat einen ausgeprägten Geruch[1]).

Es ist Rücksicht zu nehmen auf 1. Ammoniak, 2. Ammoniumcarbonat, 3. Chlorwasser, 4. Bromwasser, 5. Schwefelwasserstoff, 6. Schwefelammonium resp. Schwefelalkalien.

1. Ammoniak gibt sich ausser durch den Geruch zu erkennen durch alkalische Reaction, Nebelbildung mit Salzsäure, Schwärzung eines mit Mercuronitrat getränkten Papierstreifens.

2. Ammoniumcarbonat. Dieselben Kennzeichen, ausserdem Aufbrausen mit Salzsäure.

3. Chlorwasser, charakteristischer Geruch, Entfärbung von Lacmuspapier. Zur Bestätigung setzt man ein wenig Jodkaliumlösung hinzu, etwas Salzsäure und Chloroform, schüttelt durch, das Chloroform färbt sich violett. In Bezug auf 4, 5 und 6 vgl. den Gang für Flüssigkeiten zusammengesetzter Natur.

b) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagiert stark sauer[2]).

α) sie ist farblos.

1. Sie hinterlässt beim Eindampfen auf dem Uhrglas im Wasserbad keinen merklichen Rückstand. — Es kann sich um Salzsäure oder Salpetersäure handeln (allenfalls Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, doch ist letztere in der Regel nicht ganz farblos, und schweflige Säure. Betreffs der Reactionen auf diese Säuren siehe den Gang für Flüssigkeiten zusammengesetzter Natur).

2. Sie hinterlässt einen Rückstand.

Es kann Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure oder ein saures Salz vorliegen. Reactionen auf

---

1) Riecht die Flüssigkeit schwach und sieht bräunlich oder gelb aus, so könnte allenfalls Jodwasser vorliegen; man schüttelt eine Probe mit etwas Chloroform: dasselbe färbt sich violet.

2) Auch die Salze der schweren Metalle reagieren sauer, jedoch nicht so intensiv.

diese Säuren und auf Alkalien. — Ist der beim Eindampfen bleibende Rückstand flüssig, so besteht die Präsumption, dass Schwefelsäure oder Phosphorsäure vorliegt, kein saures Salz dieser Säuren. Bleibt ein fester Rückstand, so besteht die Präsumption, dass Oxalsäure oder ein saures Salz vorliegt.

β) sie ist orange gefärbt: Chromsäure[1]).

c) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagiert stark alkalisch.

1. Sie trübt sich an der Luft und stärker beim Einleiten von Kohlensäure. Hydroxyde von Baryum, Strontium, Calcium. Erkennung durch Flammenfärbung resp. Spectraluntersuchung. Auch bas. Bleiacetat, kommt in Betracht, leicht erkennbar durch sein Verhalten zu Schwefelsäure und zu Schwefelwasserstoff.

2. Sie trübt sich nicht an der Luft. Hydroxyde von Kalium und Natrium (Erkennung durch Flammenfärbung) oder Alkalisalze von Kohlensäure (Aufbrausen auf Salzsäurezusatz) Borsäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure (als secundäres oder tertiäres Salz) oder arseniger Säure.

d) Die Flüssigkeit hat keinen ausgeprägten Geruch und reagiert neutral oder schwach sauer.

Es kann Borsäure vorliegen (Prüfung auf diese) oder ein Salz. Man mache die Prüfung auf Ammonsalze und prüfe die Flammenfärbung zur Erkennung der Erdalkalimetalle und Alkalimetalle, um eventuell Arbeit zu sparen. Im Uebrigen ist der gewöhnliche Gang der Analyse für die in Wasser löslichen Substanzen einzuschlagen. Was die Säuren betrifft, so gilt gleichfalls der Gang für wasserlösliche Substanzen. (Ist arsenige Säure gefunden, so fällt die Untersuchung auf Säuren fort, dagegen kann noch eine Base vorhanden sein.) Bei der Untersuchung auf Säuren berücksichtigt man natürlich die am häufigsten vorkommenden stets in erster Linie.

1) Es kann auch Eisenchloridlösung vorliegen, Bestätigung durch Reaction mit Ferrocyankalium.

II.

Reactionen der Metalle und Säuren.

A. Metalle.

Gruppe I: durch Salzsäure fällbare Metalle.

1. Silber Ag.

Wässerige Lösungen von Silbersalzen [Silbernitrat $AgNO_3$][1]) zeigen folgendes Verhalten:

1. Salzsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Silberlösungen weisses, in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak lösliches Chlorsilber $AgCl$ aus. Bei äusserster Verdünnung entsteht nur eine Trübung.

2. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelsilber Ag_2S aus.

3. Bei Zusatz von Natronhydrat graubraunes, im Ueberschuss nicht, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak oder eines Ammonsalzes[2]) lösliches Silberoxyd Ag_2O.

4. Bei Zusatz von kohlensaurem Natron gelblichweisser, in Ammoniak und Ammonsalzen löslicher Niederschlag von kohlensaurem Silber Ag_2CO_3.

5. Ammoniak fällt bei vorsichtigem Zusatz Silberoxyd Ag_2O aus, das sich mit grösster Leichtigkeit in einem geringen Ueberschuss von Ammon löst. Kohlensaures Ammon löst das Anfangs ausfallende kohlensaure Silber gleichfalls sofort wieder auf.

6. Bei Zusatz von Kaliumchromat K_2CrO_4 scheidet sich braunrotes Silberchromat Ag_2CrO_4 aus, welches in Ammon und Salpetersäure leicht löslich ist und durch zugesetzte Chlornatriumlösung sofort zersetzt wird.

---

1) Das in [ ] eingeschlossene Wort bezeichnet jedesmal die Verbindung, welche zu den Reactionen zu benutzen ist.

2) Mit Ausnahme von Chlorammonium, weil dieses Chlorsilber bildet.

2. Quecksilber Hg als Oxydulsalz, Mercurosalz.

Lösungen von Mercuronitrat, salpetersaurem Quecksilberoxydul $HgNO_3$.

1. Salzsäure und lösliche Chloride fällen aus der Lösung Quecksilberchlorür (Mercurochlorid, Calomel) HgCl als feines weisses Pulver aus. Dasselbe wird abfiltriert, gewaschen und zu einigen Versuchen benutzt.

a) in Salzsäure löst es sich nicht auf, dagegen in Salpetersalzsäure (Gemisch von 2 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure); die Lösung enthält Quecksilberchlorid, Mercurichlorid (Reaction der Lösung mit Zinnchlorür; siehe die Reactionen der Quecksilberoxydsalze).

b) mit Ammoniak übergossen, färbt es sich schwarz: Diquecksilberamidochlorid oder Mercuroammoniumchlorid Hg_2NH_2Cl.

c) eine Probe wird getrocknet und im Glühröhrchen erhitzt: das Quecksilberchlorür verflüchtet sich unter Bildung eines Sublimats.

2. Schwefelwasserstoff bewirkt einen schwarzen, in Schwefelammon unlöslichen Niederschlag. Derselbe besteht aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid HgS und metallischem Quecksilber und gibt daher an Salpetersäure Quecksilber ab.

3. Natronlauge fällt schwarzes Quecksilberoxydul Hg_2O.

4. Ammoniak bewirkt schwarzen Niederschlag von salpetersaurem Diquecksilberamin oder Mercuroammoniumnitrat $Hg_2NH_2NO_3$.

5. Kaliumjodid: grüngelbes Quecksilberjodür (Mercurojodid) HgJ, das sich im Ueberschuss der Jodkaliumlösung unter Bildung von Quecksilberjodid (Mercurijodid) und Abscheidung von metallischem Quecksilber löst.

6. Ein Tropfen der Lösung auf Kupferblech verrieben, bewirkt auf diesem einen silberglänzenden Ueberzug von metallischem Quecksilber. Die Oxydverbindungen verhalten sich in diesem Punkt ebenso.

Gruppe IIa: durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium lösen.

3. Arsen As.

1. In die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens bringe man ein kleines Körnchen arsenige Säure As_2O_3

darüber ein Kohlensplitterchen, erhitze zuerst die Stelle, an welcher das Kohlensplitterchen liegt, dann die Spitze der Röhre: die arsenige Säure verflüchtigt sich und wird in Berührung mit der Kohle zu Arsen reduciert. Dasselbe setzt sich oberhalb der Kohle als metallisch glänzender Spiegel ab. Schneidet man dann die Spitze des Röhrchens ab und erhitzt den Arsenspiegel vorsichtig für sich, so macht sich knoblauchartiger Geruch bemerkbar.

2. Leitet man in eine wässerige Lösung von arseniger Säure Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich gelb unter Bildung von Arsensulfür As_2S_3 in colloidalem Zustand, säuert man mit Salzsäure an, so fällt Arsensulfür als solches aus. Dasselbe löst sich leicht in Ammoniak, kohlensaurem Ammon, Natronlauge.

3. Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak geben mit wässeriger Lösung von arseniger Säure keinen Niederschlag.

4. Neutralisiert man eine Probe der Lösung von arseniger Säure genau mit Ammoniak (am einfachsten durch Ueberneutralisieren und Verjagen des Ueberschusses auf dem Wasserbad) und setzt dann Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich gelbes arsenigsaures Silber, Silberarsenit Ag_3AsO_4, aus, sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak löslich.

5. Bringt man eine Lösung von arseniger Säure, welche frei ist von Salpetersäure und Chlor, in einen Kolben, in welchem sich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, so bildet sich Arsenwasserstoff AsH_3, welcher sich dem Wasserstoff beimischt. Das (sehr giftige!) Arsenwasserstoffgas zersetzt sich leicht, wenn man es durch eine Glasröhre leitet, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, unter Abscheidung von metallischem Arsen (Arsenspiegel) oder wenn man das aus einer Spitze entweichende Gas anzündet und die Flamme durch ein hineingehaltenes Porzellanschälchen abkühlt (Arsenflecken, Marsh'sches Verfahren zum Nachweis des Arsens). Dasselbe gilt auch für arsensaure Salze. Die grosse Giftigkeit des Arsenwasserstoffs macht bei Anwendung dieser Methode die grösste Vorsicht notwendig, namentlich darf man nur ganz minimale Quantitäten arseniger Säure etc. in den Gasentwickelungskolben bringen. Selbstverständlich ist der ganze Versuch im Digestorium anzustellen.

Da Antimon sich ganz ähnlich verhält, müssen die erhaltenen Flecken geprüft werden. Dieses geschieht am einfachsten durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Natriumhypochlorit): die Antimonflecken bleiben dabei unverändert, die Arsenflecken lösen sich auf.

6. Arsensäure H_3AsO_4 gibt nach vorgängiger Neutralisierung mit Ammoniak (am einfachsten durch Ueberneutralisieren und Verjagen des Ueberschusses von Ammoniak auf dem Wasserbad[1]), mit Silbernitrat einen rotbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber AsO_4Ag_3, welcher in Ammoniak, aber auch in Salpetersäure löslich ist. Bringt man den entstandenen Niederschlag durch Salpetersäure in Lösung und überschichtet dann vorsichtig mit Ammon, so bildet sich an der Berührungsgrenze ein sehr charakteristisches rötliches Wölkchen von arsensaurem Silber.

4. Antimon Sb.

1. Metallisches Antimon auf Kohle in der äusseren Flamme des Lötrohrs erhitzt, oxydiert sich lebhaft und gibt einen weissen Rauch resp. Beschlag von Antimonoxyd Sb_2O_3 auf der Kohle.

2. Mit Salpetersäure erhitzt, oxydiert sich das Antimon zu einem weissen unlöslichen Pulver. Dasselbe besteht, je nach der Stärke der Salpetersäure, aus Antimonoxyd Sb_2O_3 oder Antimonsäure $HSbO_3$ oder einem Gemisch beider Verbindungen.

3. Aus einer Lösung von Antimonchlorür $SbCl_3$ (erhalten durch Erhitzen von Schwefelantimon und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung, Filtrieren, nochmaligem Erhitzen, bis jeder Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist) fällt

a) Schwefelwasserstoff orangerotes Antimonsulfür Sb_2S_3, das sich fast garnicht in Ammoniumcarbonat löst (Trennung von Arsensulfür), wenig in Ammon, leicht in Natronlauge. Der Versuch ist auch mit einer, mit Salzsäure angesäuerten[2]) Lösung von Antimonylkalium-

1) Man kann auch die Arsensäurelösung mit kohlensaurem Kalk kochen und filtrieren: es geht eine zur Anstellung der Reaction ganz ausreichende Quantität von arsensaurem Kalk, Calciumarsenat, in Lösung.

2) Dabei entsteht anfangs ein Niederschlag von antimoniger Säure H_3SbO_3, welcher sich bei weiterem Zusatz von Salzsäure wieder löst.

tartrat, Brechweinstein, Tartarus stibiatus $C_4H_4K(SbO)O_6$ zu machen.

b) Natronlauge, Ammoniak, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon weissen voluminösen Niederschlag von Antimonoxyd, der sich im Ueberschuss von Natronlauge ziemlich leicht löst, in Ammon sehr wenig, in kohlensaurem Natron beim Erwärmen.

c) Beim Eingiessen der Lösung in Wasser bildet sich ein weisser Niederschlag (Algarot-Pulver) $2SbOCl + Sb_2O_3$.

d) Beim Einlegen von Zink in die Lösung scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab.

4. Antimonlösungen geben unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Arsenwasserstoff führen (man benutze eine Lösung von Tartarus stibiatus) Antimonwasserstoff SbH_3. Antimonspiegel. Antimonflecken. Die Antimonflecken unterscheiden sich von den Arsenflecken durch ihre Unlöslichkeit in Natriumhypochloritlösung.

5. Zinn Sn.

1. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration (etwa 1,3 D.) oxydiert sich das Zinn (Stanniol) zu weisser unlöslicher Metazinnsäure $Sn(OH)_4$.

2. Beim Erhitzen mit Salzsäure (im Reagensglas) löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür (Stannochlorid) $SnCl_2$; die Lösung abfiltriert und mit Wasser verdünnt, zeigt folgendes Verhalten:

a) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt dunkelbraunes Zinnsulfür (Stannosulfid) SnS aus.

b) Natronlauge, Ammon, und kohlensaure Alkalien fällen Zinnhydroxydul $Sn(OH)_2$ als weissen voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Natronlauge leicht löst, nicht in Ammon oder Natriumcarbonat.

c) Bringt man in die Lösung einige Tropfen Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) HgCl oder ein grauer von metallischem Quecksilber.

3. Bringt man eine Spur von metallischem Zinn oder einer Stannoverbindung in eine durch Kupferoxyd schwach gefärbte Boraxperle am Platindraht und erhitzt sie dann einige Augenblicke im Oxydationsraum der Bunsenschen

Flamme, so färbt sich die Perle braunrot unter Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul.

Gruppe IIb: durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium nicht lösen.

6. Blei Pb.

1. Blei löst sich nicht in Salzsäure, dagegen in Salpetersäure zu Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches in Berührung mit Luft in salpetrige Säure übergeht (gelb-rote Dämpfe).

2. Eine Lösung von Bleinitrat [Lösung des krystallisierten Salzes] zeigt folgendes Verhalten:

a) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich schwarzes Schwefelblei, Bleisulfid PbS aus; enthält die Lösung viel Salzsäure, so sieht der Niederschlag anfangs häufig rot aus (Verbindung von Chlorblei und Schwefelblei?) wird jedoch allmälig schwarz. Der Niederschlag ist in Schwefelammonium unlöslich.

b) Zusatz von Natronlauge bewirkt weissen Niederschlag von Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, der sich im Ueberschuss von Natronlauge löst.

c) Ammon fällt weisses im überschüssigen Reagens unlösliches basisches Bleinitrat $Pb(OH)NO_3$.

d) Natriumcarbonat: weisser, im Ueberschuss des Reagens unlöslicher Niederschlag von bas. kohlensaurem Blei (Bleiweiss) $2(PbCO_3) + Pb(OH)_2$.

e) Schwefelsäure fällt, namentlich in etwas grösserer Quantität zugesetzt, schwefelsaures Blei, Bleisulfat $PbOS_4$ als weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst allmälig. Durch Decantieren gewaschen, löst sich das Bleisulfat mit grosser Leichtigkeit in essigsaurem Ammon (einige ccm Ammoniak im Reagensglas mit Essigsäure versetzt bis zur annähernd neutralen Reaction). Die Lösung zeigt gegen Kaliumchromat dasselbe Verhalten wie andere neutrale Bleilösungen.

f) Salzsäure fällt aus concentrierteren Lösungen Chlorblei, Bleichlorid $PbCl_2$ als schweren krystallinischen Niederschlag; aus verdünnter Lösung nichts.

g) Kaliumchromat: gelber, in Essigsäure nicht, in Salpetersäure schwer löslicher Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$.

7. Kupfer Cu.

1. Kupfer löst sich in Salpetersäure zu Kupferoxydnitrat (Cuprinitrat) $Cu(NO_3)_2$ unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches an der Luft in salpetrige Säure übergeht (gelbrote Dämpfe).

2. Kupferverbindungen färben die Boraxprobe oder Phosphorsalzperle[1]) beim Erhitzen im Oxydationsraum der Bunsenschen Flamme oder Lötrohrflamme grün bis blau.

3. Lösliche Kupferoxydsalze, Cuprisalze [Kupfersulfatlösung] zeigen folgendes Verhalten:

a) Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Kupfersulfid CuS. Derselbe ist, abfiltriert und ausgewaschen, in Schwefelammonium beim Erhitzen nicht ganz unlöslich. Die filtrierte Lösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefel ab, der durch beigemischtes Kupfersulfid bräunlich gefärbt ist. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheiden sich an der Oberfläche schwärzliche Flocken von Kupfersulfid ab.

b) Natronlauge fällt Kupferhydroxyd $Cu(HO)_2$ als bläulichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen zum Sieden unter Wasserverlust schwarz wird. Auf Zusatz von Ammoniak oder Ammonsalzen löst sich der blaue Niederschlag (man stelle eine zweite Probe an) zu einer lasurblauen Flüssigkeit. Ebenso wirken manche organische Körper, namentlich die Zuckerarten, Glycerin, Weinsäure (dritte Probe). Tropft man in Natronlauge einige Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung, so erhält man auch bei Abwesenheit der genannten Substanzen eine blaue Lösung.

c) Ammoniak fällt grünblaues basisches Salz, das sich im Ueberschuss leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst.

d) Natriumcarbonatlösung: grünblaues Cupricarbonat Cu_2CO_3. Tropft man Kupfersulfatlösung in eine

---

1) „Phosphorsalz“ Natriumammoniumphosphat $PO_4HNa(NH_4) + 4H_2O$ verliert beim Erhitzen Ammoniak und Wasser und geht in metaphosphorsaures Natron PO_3Na über, welches in Rotglühhitze schmilzt, beim Erkalten glasig erstarrt.

Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, so erhält man eine hellblaue Lösung unter Bildung eines Doppelsalzes von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron.

e) Ferrocyankalium: röthlichbrauner Niederschlag von Ferrocyankupfer, Cupriferrocyanid $Cu_2Fe(CN)_6$; in starker Verdünnung entsteht nur eine röthliche Färbung der Flüssigkeit. Die Reaction wird befördert durch Ansäuern mit Salzsäure oder bei sehr schwachen Lösungen besser Essigsäure.

f) Metallisches Eisen (Messerklinge) überzieht sich beim Einlegen resp. Eintauchen in verdünnte Kupfersulfatlösung mit einem Ueberzug resp. Anflug von metallischem Kupfer.

8. Wismuth Bi.

1. Metallisches Wismuth löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd NO, welches an der Luft in salpetrige Säure übergeht zu Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3$.

2. Eine Lösung von Wismuthnitrat [Magisterium Bismuthi in Salpetersäure gelöst] zeigt folgendes Verhalten:

a) Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich basisches Salz aus, Wismuthsubnitrat, Magisterium Bismuthi $BiNO_3(OH)_2$. Ebenso fällt aus Wismuthchlorid bas. Chlorwismuth aus.

b) Natronlauge, sowie Ammon fällen Wismuthhydroxyd BiO OH als weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

c) Kohlensaures Natron: basisch kohlensaures Wismuth $(BiO)_2CO_3$.

d) Kaliumchromat: gelber Niederschlag von Wismuthchromat $Bi_2(CrO_4)_3$, der sich in Salpetersäure leicht löst, nicht in Natronlauge (Unterschiede von Bleichromat).

e) Natriumphosphat (Na_2HPO_4): weisser Niederschlag von $BiPO_4$.

9. Quecksilber Hg als Oxydsalz, Mercurisalz.

Aus Lösungen von Quecksilberchlorid, Mercurichlorid $HgCl_2$ fällt:

1. Schwefelwasserstoff, einen anfangs weissen Niederschlag, der bei weiterem Einleiten gelb, orange, braun, schliesslich schwarz wird: Quecksilbersulfid HgS.

Die ursprüngliche weisse Färbung beruht auf der Bildung von Doppelverbindungen, denen sich mehr und mehr Quecksilbersulfid beimischt, bis der Niederschlag ausschliesslich aus diesem besteht. Quecksilbersulfid löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersalzsäure.

2. Natronlauge: gelbes Quecksilberoxyd HgO, im Ueberschuss unlöslich.

3. Ammoniak: Quecksilberamidochlorid Mercuriammoniumchlorid (weisser Präcipitat) NH_2HgCl als weisser Niederschlag.

4. Kaliumjodid: rotes Quecksilberjodid, Mercurijodid HgJ_2, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Eine derartige Lösung mit Natronlauge versetzt, bildet das Nessler'sche Reagens (siehe Ammonium).

5. Versetzt man eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür mit etwas Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür $HgCl$ oder ein grauer von Quecksilber.

Gruppe III: Metalle, welche nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak + Schwefelammonium fällbar sind.

10. Zink Zn.

1. Vor dem Lötrohr auf Kohle erhitzt (mit der Oxydationsflamme) verbrennt Zink mit bläulich-weisser Flamme zu Zinkoxyd ZnO, welches teils entweicht, teils einen weissen, in der Hitze gelblichen Beschlag von Zinkoxyd auf der Kohle bildet. Befeuchtet man den Beschlag mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt $Co(NO_3)_2$ und erhitzt aufs Neue, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

2. Mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensglas übergossen, löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinksulfat $ZnSO_4$, in Salzsäure zu Zinkchlorid (Chlorzink) $ZnCl_2$. Ist das Metall sehr rein, so wirkt die Säure anfangs nur sehr langsam ein. Die Reaction lässt sich durch Erhitzen oder durch Zusatz von etwas Kupfersulfatlösung in Gang bringen. Die Lösungen der Zinksalze [Zinksulfat in Wasser gelöst] zeigen folgendes Verhalten:

a) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt weisses Schwefelzink, Zinksulfid ZnS. Dasselbe löst sich leicht in Salzsäure, fällt daher aus der mit Salzsäure

angesäuerten Lösung nicht aus; löst sich dagegen nicht in Essigsäure.

b) Natronlauge bewirkt einen weissen gallertigen Niederschlag von Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat $Zn(OH)_2$, im Ueberschuss leicht löslich.

c) Ammon zeigt dasselbe Verhalten. Bei Zusatz von Schwefelammonium zu dieser Lösung fällt Zinksulfid ZnS.

d) Natriumcarbonat: weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag von basischem Zinkcarbonat oder Gemenge von Zinkcarbonat und Zinkhydroxyd.

11. Aluminium Al.

1. Aluminium löst sich unter Wasserstoffentwicklung leicht in Salzsäure zu Chloraluminium, Aluminiumchlorid $AlCl_3$, ebenso in Natronlauge beim Erwärmen.

2. Lösungen von Aluminiumsalzen oder Doppelsalzen [Kalialaun $KAl(SO_4)_2$ [1]) $+ 12H_2O$] zeigen folgendes Verhalten:

a) auf Zusatz von Ammoniak fällt Aluminiumhydroxyd, Tonerdehydrat $Al(OH)_3$, ammonhaltig und gemischt mit basischem Salz, dass sich im Ueberschuss von Ammon nicht löst.

b) Natronlauge fällt ein analoges Gemisch, das sich im Ueberschuss leicht löst. Auf genügenden Zusatz von Chlorammonium zu dieser Lösung fällt, namentlich beim Erwärmen Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ aus.

c) Schwefelammonium bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.

d) Natriumphosphat fällt Aluminiumphosphat $AlPO_4$, gallertigen weissen Niederschlag.

12. Eisen Fe in Oxydulverbindungen, Ferroverbindungen.

1. Metallisches Eisen löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, welchem wegen des steten Gehaltes des Eisens an Kohleeisen, regelmässig Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, zu schwefelsaurem Eisenoxydul, Ferrosulfat, Eisenvitriol $FeSO_4$ resp. Eisenchlorür (Ferrochlorid) $FeCl_2$.

---

1) Oder $Al_2(SO_4)_3 + 2(K_2SO_4)$.

2. Lösungen von Eisenoxydulsalzen [Ferrosulfat oder schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, Ferroammoniumsulfat $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$] zeigen folgendes Verhalten:

a) Natronlauge und Ammoniak fällen Eisenoxydulhydrat, Ferrohydroxyd $Fe(OH)_2$, welches im ersten Augenblick fast weiss erscheint, sich aber schnell unter Aufnahme von Sauerstoff grün, später rötlichbraun färbt, indem es in Ferrohydroxyd übergeht. Enthält die Lösung viel Chlorammonium, so bleibt ein Teil des Eisens resp. bei Anwendung von Ammon an Stelle von Natron alles in Lösung. Die Lösung trübt sich allmählich unter Sauerstoff-Aufnahme und Bildung von Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$.

b) Natriumcarbonat bewirkt einen grünlich-weissen, schnell dunkler werdenden Niederschlag von basischem Ferrocarbonat. Enthält die Lösung Chlorammonium in hinreichender Quantität, so entsteht gar kein Niederschlag.

c) Schwefelammonium fällt aus Eisenoxydulsalzen, sowie aus den unter a) und b) erwähnten Lösungen einen schwarzen in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von Eisensulfür FeS (Ferrosulfid). Abfiltriert (zweite Probe) zeigt der Niederschlag an der Oberfläche nach einiger Zeit Gelbfärbung unter Oxydation zu bas. schwefelsaurem Eisenoxyd (bas. Ferrisulfat). Sehr verdünnte Lösungen (dritte Probe) geben zunächst keinen Niederschlag, sondern färben sich grün, bei längerem Stehen setzt sich allmälig ein flockiger schwarzer Niederschlag ab. Die Abscheidung desselben wird durch die Gegenwart von Chlorammonium befördert.

d) Ferrocyankalium, Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6$ bewirkt einen bläulich-weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanid, Kaliumferroferrocyanid, $K_2Fe(FeC_6N_6)$, der an der Luft unter Sauerstoffaufnahme schnell blau wird.

e) Ferricyankalium, Kaliumferricyanid $K_3Fe(CN)_6$ gibt einen tiefblauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbull's Blau) $Fe_3(FeC_6N_6)_2$, der in Salzsäure unlöslich ist, von Alkalien zersetzt wird.

3. Die Boraxperle löst Eisenoxydulverbindungen auf: das entstehende Glas erscheint in der Reductionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelrot, verblasst beim Erkalten. Die Phosphorsalzperle wird beim Erkalten ganz farblos.

13. Eisen in den Oxydverbindungen, Ferriverbindungen.

1. Erwärmt man Eisen mit Salpetersalzsäure, so löst es sich mit gelbroter Farbe zu Eisenchlorid, Ferrichlorid $FeCl_3$.

2. Lösungen von Eisenchlorid [der officinelle Liquor Ferri sesquichlorati, etwa 10fach verdünnt], zeigen folgendes Verhalten:

a) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trübt sich die Lösung unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Eisenchlorür, Ferrochlorid. Der Schwefelwasserstoff wirkt somit als Reductionsmittel, indem er selbst oxydiert wird.

b) Schwefelammonium fällt Eisensulfür FeS, wie aus Eisenchlorürlösungen, jedoch gemischt mit Schwefel.

c) Natronlauge, sowie Ammon bewirken einen rotbraunen voluminösen Niederschlag von Ferrihydroxyd, Eisenoxydhydrat $Fe(OH)_3$, welcher Alkali hartnäckig zurückhält. Die Gegenwart von Ammonsalzen ändert hieran nichts, wohl aber kann der Niederschlag bei Gegenwart von Zucker und manchen organischen Säuren ganz ausbleiben.

d) Versetzt man die Lösung mit Natriumacetat (in Wasser gelöst), so färbt sich die Lösung dunkelrot in Folge der Bildung von Ferriacetat $Fe(C_2H_3O_2)_3$. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so trübt sie sich und es scheidet sich sämtliches Eisen als bas. Ferriacetat $Fe(OH)_2(C_2H_3O_2)$ aus. In der Flüssigkeit vorhandenes Eiweiss wird vollständig mit ausgefällt (dient zur Entfernung der letzten Spuren von Eiweiss).

e) Ferrocyankalium gibt auch bei erheblicher Verdünnung einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) $Fe_4(FeC_6N_6)_3$.

f) Ferricyankalium färbt die Lösung etwas dunkler, gibt aber keinen Niederschlag.

g) Natriumphosphat (Na_2HPO_4) fällt Ferriphosphat $FePO_4$ als weissen, wasserhaltigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

h) Mit Salzsäure schwach angesäuert geben auch sehr verdünnte Lösungen von Eisenchlorid bei Zusatz von Rhodankalium oder Rhodanammonium eine blutrote Färbung von löslichem Eisenrhodanid, Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$.

14. Mangan Mn.

1. Aus Lösungen von Manganchlorür (Manganochlorür) $MnCl_2$ oder schwefelsaurem Manganoxydul, Manganosulfat $MnSO_4$ fällt

a) Schwefelammonium: einen bei geringer Menge gelblich-weissen, bei grösserer hellfleischroten Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan MnS, H_2O;

b) Natronlauge: weisses an der Luft schnell unter Oxydbildung sich bräunendes Manganoxydulhydrat, Manganohydroxyd $Mn(OH_2)$. — Ammoniak fällt stets unvollständig, das Filtrat enthält Mangan (nachweisbar durch Schwefelammon). Enthält die Lösung genügend Chlorammonium (in einer zweiten Probe), so entsteht keine Fällung, die klare Lösung trübt sich aber bald unter Ausscheidung bräunlicher Flocken von Manganoxydhydrat, Manganihydroxyd $Mn(OH)_3$.

c) Natriumcarbonat: weissen Niederschlag aus Gemisch von Manganohydroxyd und Manganocarbonat $MnCO_3$ bestehend, an der Luft sich schnell bräunend. Die Gegenwart von Chlorammonium verhindert die Ausfällung nicht. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen; er dient zu den Reactionen 2a, b, c.

2. Reactionen, welche dem Manganoxydul und den wenig bekannten (resp. nicht haltbaren) Manganoxydverbindungen, z. T. auch dem Mangansuperoxyd MnO_2 gemeinsam sind.

a) Erhitzt man eine Lösung von Manganoxydul [der bei 1c erhaltene, ausgewaschene Niederschlag] oder Manganoxyd in Salpetersäure mit Bleisuperoxyd, so färbt sich die Lösung purpurfarben unter Bildung von Uebermangansäure $HMnO_4$.

b) Verreibt man eine Manganverbindung (der Niederschlag von 1c getrocknet) mit dem mehrfachen Volumen Salpeter + Natriumcarbonat (Gemisch aus 3 T. Kaliumnitrat und 1 T. Natriumcarbonat) und erhitzt das Gemisch auf einem Platinblech oder im Porzellantiegel (allenfalls auch Tiegeldeckel) zum Schmelzen, so färbt sich die Schmelze grün unter Bildung von mangansaurem Kali, Kaliummanganat K_2MnO_4.

c) Die Phosphorsalzperle färben Manganverbindungen in der äusseren Lötrohrflamme amethystrot; in

der Reductionsflamme (inneren Lötrohrflamme) verschwindet die Färbung.

15. Chrom (Cr).

1. Aus einer Lösung von Chromalaun [Chrom-Kaliumsulfat] $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ fällt:

a) Schwefelammonium: Chromhydroxyd, Chromoxydhydrat $Cr(OH)_3$, dessen Farbe wechselt nach der Farbe der Lösung des zu der Reaction benutzten Chromsalzes. Ist dieselbe violet, so sieht der Niederschlag grünblau aus, ist sie dagegen grün (nach dem Erhitzen) so sieht der Niederschlag gleichfalls grün aus. Ammon verhält sich ebenso, grosser Ueberschuss von Ammon löst etwas Chromoxyd auf.

b) Natronlauge fällt gleichfalls Chromoxydhydrat, das sich im Ueberschuss löst, jedoch beim Kochen der Lösung für sich, schneller nach vorherigem Zusatz von Chlorammonium, ausfällt.

c) Natriumcarbonat fällt basisch kohlensaures Chromoxyd, das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist; der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

2. Verreibt man Chromoxydhydrat [Niederschlag von 1 c abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet] mit Salpetermischung und schmilzt die Mischung, so färbt sich die Schmelze gelb unter Bildung von Kaliumchromat. Die Lösung der Schmelze gibt, mit Essigsäure angesäuert, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$.

3. Die Phosphorsalzperle färben Chromverbindungen [Chromoxydhydrat] intensiv grün.

Gruppe IV: Metalle, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, wohl aber durch Ammoniumcarbonat fällbar sind.

16. Baryum Ba.

1. Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$ ist in Wasser, wiewohl etwas schwierig, löslich, die Lösung (Barytwasser) reagiert stark alkalisch, trübt sich an der Luft, stärker beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

2. Baryumchlorid $BaCl_2$ ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich. Die wässerige Lösung zeigt folgendes, die löslichen Baryumsalze charakterisierendes Verhalten:

a) Zusatz des gleichen Volums Salzsäure: Ausfällung von Chlorbaryum (aus concentrierteren Lösungen) als krystallinischer, in Wasser löslicher Niederschlag.

b) Natronlauge: weisser Niederschlag von Baryumhydroxyd $Ba(HO)_2$, nur aus concentrierter Lösung.

c) Ammoniak: kein Niederschlag.

d) Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat: weisser, in Säuren löslicher Niederschlag von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

e) Natriumphosphat (Dinatriumphosphat) Na_2HPO_4: weisser, in Säuren leicht löslicher Niederschlag von Baryumphosphat $BaHPO_4$.

f) Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, auch Calciumsulfatlösung (Gypswasser): weisser, auch in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat (schwefelsaurer Baryt) $BaSO_4$, selbst in grosser Verdünnung.

g) Kaliumchromat: gelber, in Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure und Salpetersäure löslicher Niederschlag von Baryumchromat $BaCrO_4$.

h) Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6: feinpulvriger Niederschlag von Kieselfluorbaryum $BaSiFl_6$, die Ausscheidung aus verdünnten Lösungen wird durch Alkoholzusatz befördert. Sie ist beim Zusatz des gleichen Volums Alkohol vollständig.

3. In den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme gebracht, färbt Chlorbaryum die Flamme gelbgrün und gibt ein charakteristisches Spectrum.

17. Strontium Sr.

Das Verhalten des Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$, sowie der Strontiumsalze ist dem Verhalten der Baryumsalze sehr ähnlich (siehe dieses), jedoch ist Chlorstrontium in Alkohol löslich, abweichend ist das Verhalten zu folgenden Reagentien:

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen concentrierte Lösungen von Strontiumsalzen [Strontiumnitrat oder -chlorid] sofort, verdünnte erst allmälig, die Abscheidung wird durch Erwärmen befördert.

Der Niederschlag ist bei verdünnter Lösung von vornherein pulverig, krystallinisch, bei concentrierter Anfangs flockig, dann krystallinisch.

Calciumsulfatlösung (Gypswasser) bewirkt in jedem Fall nur eine allmälige Fällung. Die Unterschiede sind begründet in einer etwas grösseren Löslichkeit des Strontiumsulfat, gegenüber dem Baryumsulfat.

2. Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt keinen Niederschlag; auch bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol entsteht nur dann ein Niederschlag von Kieselfluorstrontium $SrSiFl_6$, wenn die Lösung concentriert war.

3. Kaliumchromat bewirkt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit scheidet sich aus neutralen Lösungen ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von Strontiumchromat $SrCrO_4$ aus.

Strontiumsalze am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme gebracht, färben dieselbe carmoisinrot und geben ein charakteristisches Spectrum.

18. Calcium Ca.

1. Kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat, auf dem Platinblech geglüht, verliert seine Kohlensäure und geht in Calciumoxyd CaO über. Nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet, erhitzt sich der Rückstand unter Bildung von Calciumhydroxyd, gelöschter Kalk $Ca(HO)_2$. Mit viel Wasser geschüttelt, löst sich das entstandene Calciumhydroxyd: „Kalkwasser". Die Lösung reagiert stark alkalisch und trübt sich an der Luft, stärker beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Calciumcarbonat $CaCO_3$; wird das Einleiten von Kohlensäure längere Zeit fortgesetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf unter Bildung von $CaH_2(CO_3)_2$. Diese Lösung trübt sich wiederum beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlensäure und Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. (In dieser Form, als primäres kohlensaures Salz, ist meistens der Kalk im Trinkwasser vorhanden.)

Das Verhalten der Calciumsalze [Chlorcalcium] zu Ammon, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat ist dem der Baryumsalze gleich. Unterschiede zeigen folgende Reagentien:

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen nur aus concentrierten Lösungen Calciumsulfat $CaSO_4$

als weissen Niederschlag aus, nicht aus verdünnten. Gypswasser bewirkt natürlich keinen Niederschlag.

2. Kieselfluorwasserstoff: kein Niederschlag.

3. Kaliumchromat: kein Niederschlag.

4. Ammoniumoxalat fällt sofort, aus äusserst verdünnten Lösungen allmälig, namentlich beim Erwärmen, einen weissen krystallinischen Niederschlag von Calciumoxalat $C_2CaO_4 + H_2O$, der sich nicht in Essigsäure. wohl aber in Salzsäure löst.

Am Platindraht im Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme erhitzt, färbt Chlorcalcium die Flamme gelbrot und gibt ein charakteristisches Spectrum.

Gruppe V: Metalle, welche durch keines der vorher benutzten Fällungsmittel fällbar sind.

19. Magnesium Mg.

Verhalten der wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7\ H_2O$.

1. Zusatz von Ammoniak: weisser, voluminöser Niederschlag von Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, welcher sich auf Zusatz von Chlorammoniumlösung und ebenso in anderen Ammonsalzen löst. Da bei der Umsetzung des Magnesiumsulfats mit Ammoniak sich eine gewisse Quantität Ammoniumsulfat bildet, so geht etwas Magnesiumhydroxyd in Lösung, die Fällung ist also unvollständig.

2. Natronlauge fällt Magnesiumhydroxyd, in Chlorammoniumlösung löslich.

3. Natriumcarbonatlösung fällt bas. kohlensaure Magnesia $4(MgCO_3) + Mg(OH)_2$. Die freiwerdende Kohlensäure hält einen Teil der kohlensauren Magnesia als primäres Salz in Lösung.

4. Versetzt man die Magnesiumsulfatlösung mit Ammoniak, dann mit soviel Chlorammoniumlösung, dass eine klare Lösung entsteht („Magnesiamischung") und setzt nun Natriumphosphat hinzu, so scheidet sich Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaure Ammonmagnesia, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ als weisser, im ersten Augenbick amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach mehrstündigem bis 24stündigem Stehen aus. Ein kleiner Teil der Probe wird mit Essig-

säure versetzt: klare Lösung. Der grössere Teil wird abfiltriert, der Niederschlag getrocknet und erhitzt: er geht unter Entweichen von Ammoniak in pyrophosphorsaure Magnesia, Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ über.

5. Am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsenschen Flamme gebracht, bewirken Magnesiumsalze keine Färbung der Flamme, jedoch entweicht die Säure unter Bildung von Magnesiumoxyd MgO, welches im weissglühenden Zustand stark leuchtet.

20. Kalium K.

Die Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die normalen Salze reagieren neutral, mit Ausnahme der Salze der Kohlensäure, Borsäure, schwefligen Säure, Chromsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff, welche auf Lacmus alkalisch reagieren. Die Lösungen der Kaliumsalze [Chlorkalium oder Kaliumnitrat] zeigen folgendes Verhalten:

1. Concentrierte Lösung von Weinsäure fällt weissen körnig-krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali, Monokaliumtartrat $HKC_4H_4O_6$ aus concentrierten Lösungen sofort, aus verdünnten langsam oder garnicht. Empfindlicher als mit Weinsäure selbst ist die Reaction mit saurem weinsaurem Natron.

2. Platinchlorid H_2PtCl_6 gibt einen schweren gelben mikrokrystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6. In verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst allmälig, die Ausscheidung wird befördert durch Zusatz von Alkohol. Aeusserlich genau dieselbe Reaction geben Ammonsalze. Bei Gegenwart derselben ist die Reaction also nicht beweisend, die Ammonsalze sind daher vorher durch Glühen zu entfernen.

3. Versetzt man die Lösung mit Natriumkobaltinitrit $Na_3Co(NO_2)_6$, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit $K_3Co(NO_2)_6$.

4. Ein Körnchen des Salzes mit etwas Wasser befeuchtet am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsenschen Flamme gebracht, färbt dieselbe bläulich, bei minimaler Beimischung von Natriumsalzen rötlich. Durch ein dunkelblaues Kobaltglas von hinreichender Dicke betrachtet, erscheint die Flamme purpurfarben, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumsalzen. Die Kaliumflamme erzeugt ein charakteristisches Spectrum.

21. Natrium Na.

Die Natriumsalze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die Kaliumsalze. Das oxalsaure Salz $C_2Na_2O_4$ ist jedoch in Wasser schwer löslich. Die Reactionen derselben [Chlornatrium] sind wesentlich negativer Natur.

1. Zusatz von Weinsäure bewirkt keinen Niederschlag.

2. Platinchlorid bewirkt keinen Niederschlag.

3. Bringt man ein Körnchen Chlornatrium mit etwas Wasser angefeuchtet am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme, so färbt sich dieselbe intensiv gelb und zeigt ein charakteristisches Spectrum. Mischungen von Kaliumsalzen und Natriumsalzen zeigen die charakteristische Natriumfärbung, selbst bei sehr bedeutendem Ueberwiegen der Kaliumsalze. Das Kalium lässt sich bei Betrachtung der Flamme durch ein blaues Glas erkennen, welches die gelben Strahlen nicht durchlässt.

22. Ammonium NH_4.

Die Ammonsalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen zeigen gegen Lacmus dasselbe Verhalten, wie Kalium- und Natriumsalze; die Ammonsalze sind beim Erhitzen sämtlich teils unzersetzt, teils zersetzt flüchtig.

1. Eine kleine Quantität Chlorammonium wird im Glühröhrchen erhitzt: das Salz verflüchtigt sich vollständig aus dem unteren Teil der Röhre, ohne zu schmelzen, setzt sich im oberen kälteren Teil wieder an: Sublimation.

2. Eine kleine Probe Chlorammonium wird auf dem Platinblech erhitzt: es verdampft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

3. Bei Zusatz von Platinchlorid H_2PtCl_6 zu einer Lösung von Chlorammonium entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$. Derselbe ist bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch. Seine Abscheidung aus verdünnten Lösungen wird durch Zusatz von Alkohol befördert.

4. Natriumkobaltinitrit fällt gelbes krystallinisches Ammoniumkobaltinitrit $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$.

5. Beim Erhitzen der Chlorammoniumlösung mit Natronlauge entweicht Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch, Bläuung von angefeuchtetem roten Lacmuspapier, welches man über die Mündung des Glases hält,

weiterhin an der Bildung von Nebeln, wenn man einen mit Salzsäure benetzten Glasstab an die Mündung hält. Ein weiteres sehr sicheres und feines Erkennungsmittel für freies Ammoniak ist Filtrierpapier mit etwas Mercuronitratlösung befeuchtet. Dasselbe färbt sich, an oder in die Mündung des Reagensglases gehalten, schwarz unter Bildung von Mercuroammoniumnitrat $NH_2Hg_2.NO_3$. — Die Austreibung des Ammons erfolgt auch, wenngleich langsamer, in der Kälte, selbst durch schwächere Basen, wie Calciumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd. Man macht davon Gebrauch z. B. beim Nachweis von Ammonsalzen im Harn, da Natronlauge Harnstoff und andere N-haltige Körper zersetzen würde.

6. Selbst sehr verdünnte Lösungen von Ammonsalzen geben mit Nessler'schem Reagens (Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, alkalisiert) einen rötlichgelben bis rötlich-braunen Niederschlag von Mercuriammoniumjodid $Hg_2NJ + H_2O$. Bei äusserster Verdünnung entsteht kein Niederschlag, sondern nur Orangefärbung der Flüssigkeit (allgemein angewendet zum Nachweis von Ammoniak im Gebrauchswasser).

B. Säuren.

23. Kohlensäure CO_2

nur als Anhydrid bekannt; das Hydrat CO_3H_2 nur hypothetisch, in den Salzen angenommen. Von den kohlensauren Salzen sind die kohlensauren Alkalien in Wasser leicht löslich mit alkalischer Reaction, Magnesium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbonat unlöslich, jedoch etwas löslich in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, unter Bildung primärer kohlensaurer Salze. Magnesiumcarbonat löst sich auch in Chlorammoniumlösung. Die Verbindungen, in denen der Wasserstoff durch schwere Metalle ersetzt ist, sind im Allgemeinen unlöslich, jedoch kommen manche durch die Gegenwart anderer Körper bedingte Ausnahmen vor: so löst sich Kupfercarbonat bei Gegenwart von primären kohlensauren Alkalien, Bleicarbonat und Zinkcarbonat bei Gegenwart von Alkalihydrat, Silbercarbonat, Kupfercarbonat, Zinkcarbonat, Eisenoxydulcarbonat (Ferrocarbonat) bei Gegenwart von Ammonsalzen. Uebergiesst man ein kohlensaures Salz [Calciumcarbonat] mit einer starken Säure

(Salzsäure), so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Die Kohlensäure wird erkannt: 1. durch Einleiten in Kalkwasser (Lösung von Calciumhydroxyd in Wasser): Trübung unter Bildung von kohlensaurem Kalk $CaCO_3$, 2. durch Einführen eines mit Barytwasser benetzten Glasstabes in das Reagensglas: das Barytwasser überzieht sich mit einer Haut von Baryumcarbonat $BaCO_3$.

24. Schwefelwasserstoff H_2S.

Von den Salzen der Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelmetallen, Sulfiden sind die der Alkalimetalle, Magnesium und der Erdmetalle mit alkalischer Reaction in Wasser löslich, die anderen unlöslich.

1. Versetzt man eine Lösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium mit Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff unter Anfbrausen, erkennbar an seinem Geruch, sowie an der Schwärzung eines in die Mündung des Reagensglases geschobenen, mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrierpapierstreifens unter Bildung von Schwefelblei PbS.

2. Da Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist, so dissociieren sich die Lösungen der Schwefelalkalien fortdauernd. Dies ist der Grund, warum man auch ohne Zusatz von Säuren die Bleireaction erhält, wenn man das Bleipapier über die Lösung der Schwefelalkalien resp. des Schwefelammoniums bringt.

3. Verdünnte Lösungen von Schwefelalkalien färben sich bei Zusatz von Natronlauge und Nitroprussidnatrium rotviolet, bei Zusatz von alkalischer Bleilösung braun.

25. Schweflige Säure SO_2.

Die schweflige Säure ist nur als Anhydrid SO_2 bekannt, das Hydrat SO_3H_2 nur hypothetisch, in den Salzen angenommen. Die schweflige Säure bildet 2 Reihen von Salzen: Sulfite. Die normalen, secundären, reagieren, soweit sie in Wasser löslich sind, alkalisch, die primären schwach sauer. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Salze der anderen Metalle zeigen kein einheitliches Löslichkeitsverhalten.

1. Schwefligsaures Natron [Mononatriumsulfit, primäres Natriumsulfit $NaHSO_3$] mit verdünnter

Schwefelsäure übergossen, entwickelt unter Aufbrausen Schwefligsäureanhydrid SO_2, erkennbar an dem stechenden Geruch. Eine Lösung von Kaliumpermanganat zu der Mischung zugetropft, wird sofort entfärbt unter Bildung von Manganosulfat und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.

2. Uebergiesst man Zink mit Salzsäure und tropft dazu, nachdem das Wasserstoffgas sich als frei von Schwefelwasserstoff erwiesen hat, Lösung von Natriumsulfit, so mischt sich dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff bei (Reduction der schwefligen Säure + Wasser zu Schwefelwasserstoff).

26. Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure)

ist nicht als freie Säure bekannt, die in den Salzen hypothetisch angenommene Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ zersetzt sich, aus den Salzen durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt, alsbald unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure



$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Von den Salzen der Thioschwefelsäure (Thiosulfate, Hyposulfite) sind die Alkalisalze leicht löslich, die anderen Salze zeigen kein einheitliches Verhalten zu Wasser.

1. Eine Lösung von Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ mit Salzsäure versetzt, trübt sich momentan unter Ausscheidung von gelblich gefärbtem Schwefel und Entwickelung stechenden Geruchs nach schwefliger Säure. Ist die Lösung jedoch irgend verdünnt — 1 pM. bis 1 pCt. des Salzes —, so erfolgt die Ausscheidung von Schwefel nicht momentan, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen. In verdünnten Lösungen ist darnach die unterschweflige Säure eine beschränkte Zeit existenzfähig. Aus ganz verdünnten Lösungen — unter 1 pM. — scheidet sich der Schwefel beim Erwärmen mit Säuren nicht mit gelber Farbe, sondern — wenigstens zunächst — als bläulich-weisser Hauch aus. Gleichzeitig entwickelt sich neben der schwefligen Säure auch etwas Schwefelwasserstoff.

2. Einige (4—5) g Natriumthiosulfat werden in wenig Wasser ($^1/_3$—$^1/_2$ Reagensglas) unter Erhitzen gelöst (Schale oder Becherglas), die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert (Digestorium!) und auf dem Wasserbad erhitzt,

bis sich aus der milchigen Flüssigkeit ein Teil des Schwefels als geschmolzene gelbe Masse abgesetzt hat. Die überstehende noch milchige Flüssigkeit wird abgegossen, der am Boden der Schale haftende Schwefel nochmals mit Wasser abgespült, dann das Wasser möglichst abgegossen, schliesslich das noch anhängende Wasser durch Abdampfen auf dem Wasserbad entfernt (dabei charakteristischer Geruch nach Schwefel). Von dem nach einiger Zeit erstarrten Schwefel wird die grössere Hälfte in einem trockenen Reagensglas über einer kleinen Flamme erhitzt: Schmelzung, Sublimation; ein Stückchen wird auf dem Platinblech oder Nickelblech erhitzt: Schmelzung, Verbrennen mit blauer Flamme, Entwicklung stechenden Geruchs nach SO_2.

3. Tropft man in eine Lösung von Silbernitrat eine Lösung von Natriumthiosulfat, so entsteht ein im ersten Moment gelblich-weisser Niederschlag von thioschwefelsaurem Silber $Ag_2S_2O_3$, welcher sich unter den Augen des Beobachters gelb, orange, braun, schwarz färbt. Diese Farbenveränderung beruht auf der Spaltung des Silberthiosulfats in Schwefelsilber Ag_2S und Schwefelsäure



$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Das schwarze Schwefelsilber bringt, indem es sich dem thioschwefelsauren Silber beimischt, die erwähnten Nuancen der Färbung hervor.

27. Schwefelsäure H_2SO_4.

Die neutralen (normalen) schwefelsauren Salze, Sulfate sind in Wasser mit neutraler Reaction löslich, mit Ausnahme des Baryumsulfats und Bleisulfats, welche unlöslich, des Strontiumsulfats, welches sehr schwer, und des Calciumsulfats, welches schwer löslich ist. Bleisulfat löst sich sehr leicht in einer Lösung von essigsaurem Ammon.

1. Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und schwefelsauren Salze einen feinpulverigen, schweren, in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$. Bringt man Chlorbaryum zu concentrierter Salzsäure, so kann sich ein krystallinischer Niederschlag von Chlorbaryum ausscheiden. Derselbe ist von Baryumsulfat, abgesehen von seinem Aeusseren, sehr leicht dadurch

zu unterscheiden, dass er sich auf Zusatz von Wasser leicht löst.

2. Mischt man ein schwefelsaures Salz [Natriumsulfat] mit Natriumcarbonat und erhitzt das Gemisch auf der Kohle vor dem Lötrohr, so bildet sich Schwefelnatrium.

28. Salzsäure HCl.

Die Salze der Salzsäure, Chloride sind alle in Wasser mit neutraler Reaction löslich mit Ausnahme von Chlorsilber (Silberchlorid), Quecksilberchlorür (Mercurochlorid) und Chlorblei (Bleichlorid).

1. Setzt man zu verdünnter Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids [Chlornatrium] Silbernitrat, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von Chlorsilber AgCl. Man teile die durchgeschüttelte Probe in 3 Teile.

a) Beim Stehenlassen am Licht färbt sich das Chlorsilber bläulich (Beimischung von metallischem Silber oder Silberchlorür).

b) Zu dem zweiten Dritteil füge man Ammoniak: das Chlorsilber löst sich leicht auf (Unterschied von Jodsilber und Bromsilber, welche unlöslich resp. schwerlöslich sind), beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure fällt das Chlorsilber wieder aus.

c) Bei Zusatz von Salpetersäure löst sich das Chlorsilber nicht.

2. Erhitzt man Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) MnO_2 oder Bleisuperoxyd PbO_2, so entwickelt sich Chlorgas, kenntlich am Geruch und der bleichenden Wirkung auf Pflanzenfarben: Filtrierpapierstreifen mit Indigolösung angefeuchtet, werden beim Einführen in das Reagensglas entfärbt, ebenso Lacmuspapier.

29. Salpetersäure HNO_3.

Die salpetersauren Salze, Nitrate sind sämtlich in Wasser mit neutraler Reaction löslich, mit Ausnahme einiger bas. salpetersauren Salze, namentlich des bas. salpeters. Wismuth (Wismuthsubnitrat), Blei, Quecksilber (basisches Mercurinitrat und Mercuronitrat).

1. Erhitzt man Kalisalpeter KNO_3 im Glühröhrchen, so schmilzt er unter Entwickelung von Sauerstoff (ein glimmender Holzspahn flammt auf bei Einführung

in die Röhre) und Bildung von salpetrigsaurem Kali, Kaliumnitrit KNO_2.

2. Schmilzt man etwas Kalisalpeter im Tiegel und wirft auf die Schmelze ein Stückchen Holzkohle, so verbrennt dieselbe unter lebhafter Feuererscheinung.

3. Löst man in einer Kaliumnitratlösung Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat bis nahe zur Sättigung unter Erwärmen, lässt völlig erkalten und giesst diese Lösung dann vorsichtig auf concentrierte Schwefelsäure, welche sich in der Quantität von 1—2 ccm in einem zweiten Reagensglas befindet (man lässt die eisenhaltige Lösung an der Wand des stark geneigten, die Schwefelsäure enthaltenden Reagensglases herabrinnen), so bildet sich an der Berührungsebene beider Flüssigkeiten ein brauner Ring, welcher sich bei vorsichtigem Schütteln verbreitert, bei stärkerem Schütteln verschwindet, indem gleichzeitig starke Erhitzung eintritt und das Reagensglas sich mit rötlichgelben Dämpfen von salpetriger Säure erfüllt. Die Reaction beruht auf der Reduction der Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd NO, welches seinerseits sich in der überschüssigen Ferrosulfatlösung mit brauner Farbe löst. Erhitzt sich die Flüssigkeit beim Mischen der Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung, so entweicht das Stickoxyd und oxydiert sich an der Luft. Die Reaction gilt auch für salpetrigsaure Salze.

4. Schichtet man eine sehr verdünnte Lösung eines salpetersauren Salzes auf diphenylaminhaltige concentrierte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsebene eine tiefblau gefärbte Zone, die sich bei gelindem Schütteln verbreitert, bei stärkerem verschwindet. Die Reaction ist namentlich zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Nitraten z. B. im Wasser geeignet, gilt aber, wie die vorige, auch für Nitrite.

5. Freie Salpetersäure erkennt man durch Erhitzen mit einem Stückchen Federfahne (oder Wollfaden): Gelbfärbung derselben. Herausgenommen, abgespült, dann mit Ammoniak befeuchtet, wird die Federfahne orange. Ist coaguliertes Eiweiss zur Hand, so kann auch dieses benutzt werden.

30. Phosphorsäure H_3PO_4.

Die „gewöhnliche“ „dreibasische“ oder Ortophosphorsäure bildet 3 Reihen von Salzen, Phosphate,

primäre, secundäre und tertiäre. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, und zwar reagieren die primären Salze z. B. NaH_2PO_4 sauer, die secundären (Na_2HPO_4) alkalisch, die tertiären (Na_3PO_4) stark alkalisch. Die Salze aller anderen Metalle sind (mit Ausnahme einiger primärer, z. B. $(PO_4H_2)_2Ca$) in Wasser unlöslich. Die Phosphorsäure und phosphorsauren Salze zeigen folgende Reactionen:

1. Setzt man zu der Lösung eines phosphorsauren Salzes [Natriumphosphat Na_2HPO_4] Magnesiamischung, so scheidet sich sofort oder bei sehr verdünnten Lösungen nach einiger Zeit Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaure Ammonmagnesia $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ aus (siehe bei Magnesium). Der Niederschlag löst sich leicht in Säuren, selbst in Essigsäure, die Reaction ist also in sauren Lösungen nicht anwendbar.

2. Bei Zusatz von Uranylnitrat $UrO_2(NO_3)_2$ zu der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von Uranylphosphat UrO_2HPO_4. Der Niederschlag ist leicht löslich in Salzsäure, dagegen nicht in Essigsäure, die Reaction ist also in salzsauren oder salpetersauren Lösungen direct nicht anwendbar, sondern erst dann, wenn man eine solche Lösung in eine essigsaure übergeführt hat. Dies geschieht durch Alkalisiren der Lösung mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure.

3. Bringt man zu 1—2 ccm einer Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure, die sich in einem Reagensglas befindet, einen bis einige Tropfen einer Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, so färbt sich die Flüssigkeit gelb uud alsbald scheidet sich ein lebhaft gelber Niederschlag ab, der sich zum Teil an den Wänden des Reagensglases ansetzt. Der Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammon und wenig Phosphorsäure, hat jedoch keine constante Zusammensetzung. Die Reaction ist von grosser Feinheit, muss jedoch vorsichtig angestellt werden. Da der Niederschlag in phosphorsauren Salzen löslich ist, so darf man die Reaction nicht umgekehrt anstellen, auch nicht gleich von vornherein zuviel von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzusetzen. Der Niederschlag ist ganz unlöslich in Säuren, namentlich Salpetersäure, etwas löslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak.

4. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein gelblicher, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag von Silberphosphat Ag_3PO_4.

31. Oxalsäure $C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

1. Die Oxalsäure schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt ohne zu verkohlen: sie ist in Wasser leicht löslich.

2. Beim Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure spaltet sie sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme. Kohlensäure und Kohlenoxyd sind secundäre Spaltungsproducte der ursprünglich gebildeten Ameisensäure.

3. Von den oxalsauren Salzen sind die der Alkalimetalle in Wasser löslich, die anderen mehr oder weniger schwer löslich: auch von den Alkalisalzen ist das saure Kaliumsalz C_2O_4HK ziemlich schwer löslich, und noch schwerer das normale Natriumsalz $C_2O_4Na_2$ (das „Kleesalz" ist häufig $C_2O_4HK + C_2H_2O_4 + 2H_2O$).

4. Lösungen neutraler oxalsaurer Salze — Oxalate — [oxalsaures Ammon] zeigen folgendes Verhalten:

1. Chlorcaliumlösung sowie Gypswasser (Calciumsulfat) bewirken in der Lösung einen feinpulverigen Niederschlag von Calciumoxalat — oxalsaurem Kalk — $C_2O_4Ca + H_2O$, der sich nicht in Essigsäure, dagegen — etwas träge — in Salzsäure löst. Derselbe (aus einer zweiten Quantität dargestellt, ausgewaschen und getrocknet) geht beim Erhitzen zum Glühen in ein Gemisch von Caliumcarbonat und Caliumoxyd über. Der Rückstand mit Wasser angefeuchtet, reagiert alkalisch und braust beim Uebergiessen mit Säuren.

2. Silbernitrat fällt oxalsaures Silber $C_2Ag_2O_4$ als weissen Niederschlag, der sich etwas schwer in Salpetersäure, leicht in Ammoniak löst (Möglichkeit der Verwechselung mit Salzsäure).

32. Borsäure $B(OH)_3$.

Von den borsauren Salzen sind die Verbindungen mit den Alkalimetallen in Wasser löslich, zum Teil mit alkalischer Reaction, die anderen unlöslich oder schwer löslich. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure.

1. Erhitzt man Borax ($B_4O_7Na_2 + 10H_2O$) am Platindraht, so bläht er sich auf und schmilzt zu einem farblosen Glas $B_4O_7Na_2$: Boraxglas, welches Metalloxyde auflöst. Auch Borsäure selbst schmilzt zu einem Glas.

2. Vermischt man Borax in einem Tiegel mit etwas concentrierter Schwefelsäure und Alkohol, so brennt der Alkohol, entzündet, mit grüner Flamme. Die Gegenwart von Kupfer und Baryumsalzen macht die Reaction unsicher, auch grosser Gehalt an Chloriden kann zu Täuschungen führen in Folge der Bildung von Chloräthyl, welches mit grüngesäumter Flamme brennt.

3. Versetzt man ein borsaures Salz mit Salzsäure bis zur schwach, aber deutlich sauren Reaction, taucht einen Curcuma-Papierstreifen zur Hälfte in die Mischung und dampft auf dem Wasserbad ein, so färbt sich das Curcumapapier, soweit es in die Mischung eintaucht, braunrot: mit Alkali benetzt, wird es schwärzlich.

33. Chromsäure CrO_3

ist nur als Anhydrid bekannt, den normalen Salzen liegt das Hydrat CrO_4H_2 zu Grunde. Das Chromsäureanhydrid bildet rot gefärbte prismatische Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Sehr starkes Oxydationsmittel. Von den chromsauren Salzen sind die Verbindungen mit Alkalimetallen leicht in Wasser löslich: die normalen Salze (K_2CrO_4) mit gelber Farbe und alkalischer Reaction, die sog. sauren ($K_2Cr_2O_7$) mit rotgelber Farbe und neutraler Reaction.

1. Leitet man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kaliumchromat [K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$] Schwefelwasserstoff ein, so trübt sie sich unter Ausscheidung von Schwefel (Oxydation des Schwefelwasserstoffes) und färbt sich grün unter Bildung von Chromoxyd Cr_2O_3 resp. Chromchlorid $CrCl_3$ (Reduction der Chromsäure).

2. Erhitzt man ein chromsaures Salz mit Salzsäure und Alkohol, so färbt sich die Lösung grün (Chromoxyd) und gibt Aldehydgeruch (Oxydation des Alkohols).

3. Säuert man eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat mit einigen Tropfen Schwefelsäure an und setzt dann einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wird die Lösung intensiv blau, die Blaufärbung geht beim Schütteln mit Aether in diesen über.

4. Kaliumchromat K_2CrO_4 gibt mit Chlorbaryumlösung einen gelben, in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure und Salzsäure löslichen Niederschlag von Baryumchromat $BaCrO_4$.

34. Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$.

1. Aus einer concentrierten Lösung von Ferrocyankalium, Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6 + 3\ H_2O$ scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure die freie Säure als Anfangs farbloser, bald sich bläuender, krystallinischer Niederschlag aus (die Lösung der freien Säure ist ein äusserst empfindliches Reagens auf gelöstes Eiweiss und Albumosen).

2. Bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellantiegel werden die gelben durchsichtigen Krystalle von Ferrocyankalium an der Oberfläche undurchsichtig weiss unter Verlust von Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz in Kaliumcyanid KCN, kohlenstoffhaltiges Eisen und Stickstoff. War es vorher nicht ganz entwässert, so kann auch Cyanwasserstoff (Blausäure) HCN entweichen. Erhitzt man das vorher entwässerte Salz nach sorgfältiger Durchmischung mit einem gleichen Gewicht Mangansuperoxyd (Braunstein) MnO_2 oder einer anderen passenden oxydierenden Verbindung, so bildet sich nicht Kaliumcyanid, sondern Kaliumcyanat (bezw. Kaliumisocyanat) KCNO. Dasselbe lässt sich aus dem Rückstand durch Erhitzen mit 95 proc. Alkohol ausziehen und scheidet sich aus der filtrierten alkoholischen Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. Es bildet das Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.

3. Die Reactionen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ferro- und Ferrisalzen, sowie mit Kupfersalzen siehe bei den betreffenden Metallen.

35. Chlorsäure $HClO_3$.

1. Die freie Chlorsäure ClO_3H ist nur in wässeriger stark sauer reagierender Lösung bekannt. Dieselbe wirkt stark oxydierend. Die chlorsauren Salze, Chlorate sind sämtlich in Wasser löslich; sie wirken bei Zusatz von Salzsäure gleichfalls stark oxydierend, namentlich beim Erwärmen, auf organische Substanzen, besonders auf Proteinsubstanzen, daher die Anwendung bei der Aufsuchung metallischer Gifte in Leichenteilen, Mageninhalt u. s. w.

2. Eine kleine Quantität von Kaliumchlorat, chlorsaures Kali $KClO_3$ wird in einem nicht zu weiten trocknen Reagensglas erhitzt. Das Salz schmilzt unter Entwickelung von Sauerstoff (erkennbar an der Entflammung eines in das Röhrchen geschobenen glimmenden Spahnes) und Zurückbleiben von Chlorkalium, Kaliumchlorid. Die Lösung des Rückstandes (am einfachsten zu erhalten durch Eintauchen des ein wenig abgekühlten Röhrchens in Wasser oder durch Abbrechen des unteren Teiles des Röhrchens und Erwärmen desselben mit Wasser) gibt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber AgCl.

3. Uebergiesst man ein wenig Kaliumchlorat mit Salzsäure und erwärmt vorsichtig, so entwickelt sich ein gelbgrünes, das Reagensglas erfüllendes Gas, von eigentümlichem, sehr unangenehmem, chlorartigem Geruch. Gleichzeitig färbt sich die Salzsäure gelb. Ein mit Indigolösung getränktes Stück Fliesspapier, an die Mündung des Glases gedrückt oder in das Glas hineingeschoben, wird momentan entfärbt (schweflige Säure, sowie salpetrige Säure wirken weit langsamer). Die Reaction beruht auf dem Zerfall der ursprünglich freiwerdenden Chlorsäure in Chlor, ClO_2 und Wasser. Da die Verbindung ClO_2 schon bei geringer Temperaturerhöhung explodiert, so machen sich bei Anstellung des Versuches nicht selten kleine Detonationen bemerkbar, Gefahr ist jedoch bei genügender Vorsicht (geringe Menge des Salzes, sehr gelinde Erwärmung) ausgeschlossen.

36. Jodwasserstoffsäure HJ.

Die Jodwasserstoffsäure, eine Auflösung der gasförmigen Säure in Wasser, ist, frisch dargestellt, farblos, wird jedoch beim Stehen schnell rötlich oder bräunlich unter Bildung von Wasser und Jod, welches sich in der Jodwasserstoffsäure auflöst. Die Salze der Jodwasserstoffsäure, Jodide, haben in ihren Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden. Lösungen von Jodkalium, Kaliumjodid KJ[1]) zeigen folgendes Verhalten:

1. Versetzt man die Lösung mit Mangansuperoxyd

---

1) Zu den Reactionen 1. 3. 4 benutze man Lösung von ca. 1 pCt., zu 2 von ca. 1 pCt. und 1 p. M.

und einigen Tropfen concentrierter Schwefelsäure und erwärmt, so entwickeln sich violette Dämpfe von Jod.

2. Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumnitritlösung resp. wenig Chlorwasser, so färbt sich die Lösung von freiwerdendem Jod gelb, braun bis schwarz. Schüttelt man nunmehr die Flüssigkeit mit wenig Chloroform, so färbt sich dieses unter Aufnahme des freigewordenen Jods schön violett. Setzt man alsdann einige Tropfen Stärkekleister hinzu (eine Spur Stärkemehl im Reagensglas mit Wasser durchgeschüttelt, bis zur Kleisterbildung erhitzt, dann abgekühlt) und schüttelt durch, so bildet sich an der Berührungsgrenze zwischen dem Chloroform und der wässerigen Lösung eine intensiv blau gefärbte Schicht von Jodstärke (sehr scharfe und namentlich für den Nachweis des Jods im Harn wichtige Reaction).

Versetzt man die Reactionsmischung (zweite Probe) oder das abgetrennte Chloroform mit mehr Chlorwasser und schüttelt durch, so entfärbt sich das Chloroform allmälig unter Oxydation des Jods zu Jodsäure JO_3H (wichtig für die Erkennung des Jods neben Brom).

3. Versetzt man die Lösung mit Silbernitrat, so fällt gelblich-weisses, in Salpetersäure unlösliches, auch in Ammoniak fast unlösliches Jodsilber (Silberjodid) AgJ.

4. Zusatz von Quecksilberchlorid bewirkt roten Niederschlag von Quecksilberjodid, Mercurijodid HgJ_2, welcher sich im Ueberschuss von Jodkaliumlösung leicht, von Quecksilberchlorid schwieriger wieder löst.

37. Bromwasserstoffsäure HBr.

1. Erhitzt man eine Lösung von Bromkalium (Kaliumbromid) KBr mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrote Dämpfe von Brom.

2. Versetzt man die Lösung mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit, so bleibt sie unverändert.

3. Setzt man zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Chlorwasser, so färbt sie sich, wenn sie einigermassen concentriert ist, gelb durch freigewordenes Brom, beim Schütteln mit Chloroform färbt sich dieses gelb. Bei dünnen Lösungen kann die Färbung mit Schwefelsäure

und Chlorwasser ausbleiben, jedoch färbt sich auch in diesem Falle Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, mit der Flüssigkeit geschüttelt, gelb. Enthält die Flüssigkeit gleichzeitig ein Jodid, so färbt sich das Chloroform zuerst bräunlich-violet; bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser unter Umschütteln verschwindet jedoch die violette Färbung des Chloroforms und macht einer Gelbfärbung Platz.

Steht Chlorwasser nicht zur Verfügung, so kann man auch die Lösung stark mit Salzsäure ansäuern und dann einige Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat hinzusetzen, welches aus der Salzsäure Chlor in Freiheit setzt.

4. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt gelblich-weisses in Salpetersäure unlösliches, in Ammoniak schwer lösliches Bromsilber (Silberbromid) AgBr.

III.

Physiologisch-chemische Untersuchungen.

*Kapitel I: **Untersuchung der Milch.***

I. Allgemeines Verhalten.

1. Die Reaction der Milch ist meistens amphoter, d. h. sie rötet blaues Lacmuspapier, bläut rotes und lässt violettes ungeändert.

2. Beim Erhitzen zum Sieden[1]) gerinnt frische Milch nicht, verändert überhaupt ihr Ansehen nicht, bei längerem Kochen bildet sich ein, im Wesentlichen aus eingedampfter Milch bestehendes, Häutchen an der Oberfläche. Der specifische Geruch der Milch tritt beim Kochen stärker hervor. Milch, die schon einige Tage alt ist, gerinnt beim Erhitzen.

3. Auf Zusatz von Säuren gerinnt die Milch unter Ausscheidung von Casein.

4. Mischt man im Reagensglas gleiche Volumina Milch und Natronlauge und erhitzt, so färbt sich die Mischung gelb, schliesslich braun durch Einwirkung des Natriumhydroxyds auf den Milchzucker.

5. Schüttelt man im Reagensglas einige Kubikcentimeter Milch mit dem $1\frac{1}{2}$—2fachen Volumen Aether, so ändert sich das Ansehen der Milch nur wenig, jedoch wird das Fett zum grössten Teil aufgenommen. Um sich hiervon zu überzeugen, giesst man einen Teil des Aethers in

---

1) Alle „Reactionen" oder „Proben" sind, wenn nichts Besonderes darüber angegeben ist, im Reagensglas auszuführen.

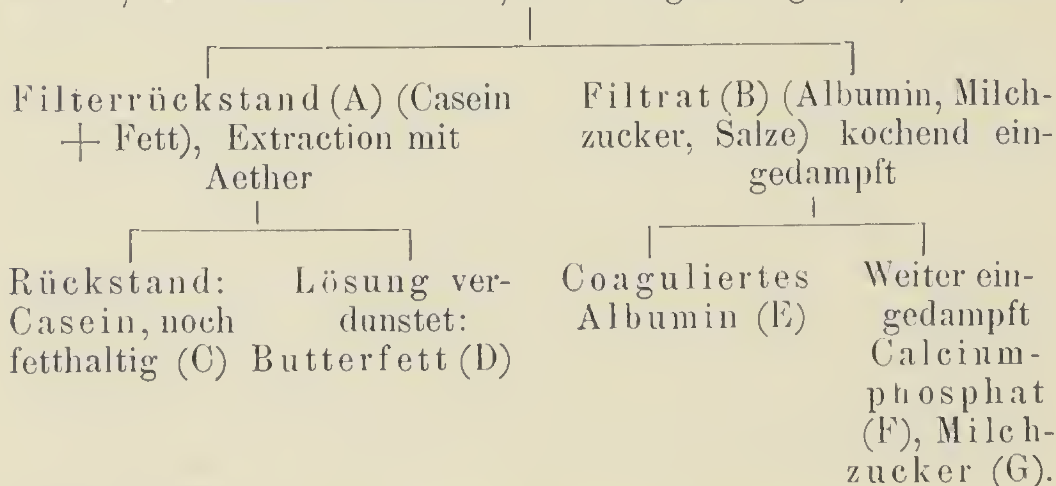
ein Uhrglas ab, ohne dass von der Milch selbst etwas in das Uhrglas gelangt. Beim Verdunsten an der Luft hinterlässt der Aether Fett. Lässt man nunmehr etwas Natronlauge an der Wand des Glases hinablaufen und befördert allenfalls noch die Mischung der Natronlauge mit der wässrigen Flüssigkeit durch leichtes Umschütteln, so wird die Milch fast klar. Daraus geht hervor, dass die weisse Farbe nur zum kleinen Teil auf dem Fettgehalt, zum grösseren auf gequollenem Casein (und Calciumphosphat) beruht.

6. Versetzt man eine Probe Milch mit etwas Guajaktinctur (erhalten durch Auflösen von Guajakharz in Alkohol im Reagensglas), dann mit Terpentinöl[1]) und schüttelt durch, so färbt sich die Mischung blau. Die Färbung tritt zuerst an der Berührungsstelle der Milch mit dem beim Stehenlassen sich oben ansammelnden Terpentinöl ein (Kowalewsky). Gekochte Milch zeigt die Reaction nicht. Die Milch teilt diese Eigenschaft mit dem Blut resp. Blutfarbstoff und den Eiterzellen.

7. Zum Nachweis von Formalin bringt man 10 ccm der formalinhaltigen Milch (einige Cubikcentimeter Formalin 10fach verdünnt, hiervon 1 ccm zu 100 ccm Milch) und 10 ccm rauchende Salzsäure in ein Schälchen, setzt 3 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und erhitzt auf dem Drahtnetz: tiefviolette Färbung (Reaction von Leach). Man wiederhole den Versuch mit einer Mischung von 10 ccm der formalinhaltigen Milch mit 100 ccm der genuinen Milch.

II. Trennung der Milch in ihre Bestandteile.

Milch, mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure gefällt, filtriert.



1) Ebenso wie dieses, jedoch schwächer und langsamer, wirkt Wasserstoffsuperoxyd.

400 ccm Kuhmilch (Vollmilch) werden in einem Cylinderglas mit 1 l Wasser gemischt, dann vorsichtig unter Umrühren Essigsäure hinzugesetzt, bis sich das Casein in groben Flocken ausscheidet. Ein Ueberschuss von Essigsäure[1]) ist sorgfältig zu vermeiden. Man kann sich die Operation dadurch sehr erleichtern, dass man Proben in ein Bechergläschen abgiesst, Essigsäure hinzufügt und zusieht, ob das Casein dadurch grobflockiger wird. Das Casein schliesst das Fett vollständig ein und reisst es mit nieder. Die Wirkung der Essigsäure besteht darin, dass sie das Alkali in Beschlag nimmt, durch dessen Vermittelung das Casein in der Milch gelöst ist. Man coliert das Gemisch durch Leinwand oder hebert die klar über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und coliert nur den Rest.

Das auf dem Filter bleibende Gemisch (A) von Casein und Fett wird ein Mal mit Wasser gewaschen, mit der Hand leicht abgedrückt, dann in der Reibschale mit 100 ccm Alkohol absolut. verrieben, welcher den grössten Theil des Wassers und etwas Fett aufnimmt, nach etwa einer halben Stunde abfiltriert. Der Alkohol wird in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad verdunstet und die Schale mit dem Rückstand aufbewahrt.

Zur Trennung von Casein und Fett wird das fetthaltige Casein in einen trockenen Kolben gebracht, mit ca. 100 ccm Aether übergossen, gut durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen, dann filtriert.

Das auf dem Filter bleibende Casein (C) wird einmal mit Aether nachgewaschen, dann zwischen Filtrierpapier abgepresst und nun in einer Reibschale so lange gerieben, bis das noch etwas fetthaltige Casein ein staubiges weisses Pulver bildet.

Die ätherische Lösung (D) giesst man in die Abdampfschale, in welcher der Alkoholauszug verdunstet war, überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, und zwar so, dass die Aetherdämpfe nicht mit einer Flamme in Berührung kommen können, entfernt schliesslich durch Eindampfen auf dem Wasserbad das anhängende Wasser, sowie Alkohol und Aetherreste und erhält so das Butterfett.

---

1) Hierunter ist stets die officinelle 30 proc. Säure verstanden, von 1,041 spec. Gew. Vergl. hierüber die Reagentientabelle am Ende des Buches.

Die vom Casein abcolierte Flüssigkeit (B) wird durch Papier filtriert, in einem verzinnten Blechgefäss oder in einem emaillierten Eisengefäss kochend auf etwa die Hälfte eingedampft. Dabei scheidet sich das Albumin (E) in groben weissen Flocken aus, von welchen abfiltriert wird. Man wäscht das Albumin einige Male mit heissem Wasser aus. Das Filtrat vom Albumin wird auf freiem Feuer weiter eingedampft, bis es stark zu stossen anfängt. Das Stossen beruht auf der Ausscheidung von Calciumphosphat (F). Man filtriert wiederum ab und dampft nun vollends auf dem Wasserbad ein; die syrupöse Lösung liefert beim Stehenlassen bis zum nächsten Tage eine reichliche Krystallisation von Milchzucker.

Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Verbindungen.

1. Coaguliertes Albumin (E).

(Reactionen der coagulierten Albumine (Albuminate) überhaupt.)

1. Xanthoprotein-Reaction. Eine etwa erbsengrosse Probe wird im Reagensglas mit Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) erhitzt: das Eiweiss färbt sich dabei gelb, indem gleichzeitig eine gelbgefärbte Lösung entsteht. Man lässt völlig erkalten und übersättigt mit Natronlauge. Die Lösung färbt sich orange, ebenso nehmen die noch ungelösten Eiweisspartikelchen Orangefärbung an. Die Reaction beruht auf dem Uebergang der in dem Eiweissmolecül enthaltenen aromatischen Gruppe in Nitroderivate.

2. Millon'sche Reaction. Man übergiesst eine Probe mit einigen ccm. Wasser, setzt dann etwas Millon'sche Quecksilberlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Eiweiss färbt sich ziegelrot. Die Reaction ist auf die im Eiweiss vorhandene Tyrosingruppe zurückzuführen; sie kommt in ausgeprägter Weise dem Tyrosin zu, sowie allen Derivaten des Benzols, in welchen ein H des Benzols durch OH ersetzt ist (O. Nasse).

3. Verhalten zu alkalischer Bleilösung. Man versetzt einige ccm. Natronlauge mit 2 Tropfen neutral. Bleiacetatlösung. Der anfangs entstehende Niederschlag von Bleihydroxyd löst sich beim Umschütteln auf. Mit dieser „alkalischen Bleilösung“ erhitzt man eine Probe des

Eiweisses: die Mischung färbt sich schwarz in Folge der Bildung von Schwefelblei: ein Teil des Schwefels ist im Eiweiss in unoxydierter Form vorhanden und durch Alkalien als Schwefelkalium resp. -natrium abspaltbar (Cystingruppe).

4. Reaction von Adamkiewicz. Man verreibt einen Teil des Eiweisses in einer kleinen Reibschale mit etwas Alkohol absolut., filtriert, presst ab und verreibt dann mit einigen ccm. Aether, filtriert und presst ab. Die Hälfte des so erhaltenen Eiweisses benutzt man zu der Reaction von Adamkiewicz: man löst das Eiweiss unter Erwärmen in einigen ccm. Eisessig, kühlt die Lösung ab (durch Eintauchen in Wasser) und lässt dann an der Wand des Glases langsam concentrierte Schwefelsäure in die essigsaure Lösung des Eiweisses fliessen: die Flüssigkeiten mischen sich unter Violet- bis Purpurfärbung an der Berührungsgrenze. Nach Hopkins und Cole beruht diese Reaction auf einem Gehalt des käuflichen Eisessigs an Glyoxylsäure (Glyoxalsäure) CHO-COOH, bleibt also aus, wenn diese in der Essigsäure, was öfters vorkommt, nicht vorhanden ist. Zweckmässig setzt man daher ein wenig Glyoxylsäure hinzu, am einfachsten in Form von Oxalsäurelösung, die mit Natriumamalgam behandelt ist. Die Reaction hängt von der Indol- oder Skatolgruppe des Eiweisses ab.

5. Liebermann's Reaction. Man übergiesst die andere Hälfte des mit Alkohol und Aether behandelten Eiweisses mit einigen ccm. rauchender Salzsäure und erwärmt: bläuliche bis blaue Lösung, die beim Stehen verblasst resp. mehr violet oder bräunlich wird. Mitunter tritt auch von vornherein nur Violetfärbung auf.

6. Nachweis von Stickstoff. Eine kleine Probe von mit Alkohol und Aether behandeltem, durch Verdunsten des Aethers getrocknetem Eiweiss mischt man mit etwa dem 5 bis 10fachen Vol. Natronkalk und erhitzt das Gemisch in einem engen, trockenen Reagenzglas: Entwicklung von Ammoniak. (Geruch. — Alkalische Reaktion der Dämpfe. — Nebelbildung mit einem mit Salzsäure benetzten Glasstab, Schwarzfärbung eines in Mercuronitratlösung getauchten, zwischen Fliesspapier abgedrückten Filtrirpapierstreifens).

Die Prüfung auf Stickstoff mit Natronkalk versagt bei gewissen Bindungsformen des Stickstoffs, z. B. bei den Nitroverbindungen.

Allgemeiner verwendbar ist die Lassaigne'sche Probe. Man erhitzt die Substanz mit einem linsengrossen Stückchen Kalium (oder Natrium) in einem engen Reagensglas, wobei heftige Reaction eintritt. Nachdem das Reagensglas sich etwas abgekühlt hat, taucht man es in 10 ccm Wasser ein, welches sich in einem kleinen Becherglas befindet: das Reagensglas springt dabei, sein Inhalt löst sich in Wasser auf. Bei Gegenwart von Stickstoff enthält die Lösung Cyankalium. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und einigen Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt, das Cyankalium geht dabei in Ferrocyankalium über. Man kühlt ab und säuert mit Salzsäure an: Grünfärbung resp. Blaufärbung durch Bildung von Berlinerblau.

7. Prüfung auf Schwefel. 1. Man erhitzt eine ganz kleine Probe Albumin in einem Glühröhrchen, in welches man einen schmalen mit bas. Bleiacetat getränkten, dann abgedrückten Streifen Fliesspapier eingeschoben hat: Schwärzung durch Bildung von Schwefelblei (Siegfried). 2. Man verreibt 0,1 bis 0,2 g der Substanz mit dem 30 fachen Gewicht Salpetermischung (3 T. Kaliumnitrat + 1 T. Natriumcarbonat), erhitzt das Gemisch im Tiegel oder Schälchen langsam vom Rande her, bis völlige Schmelzung und Verbrennung der Kohle eingetreten ist. Der Schwefel wird dabei zu Schwefelsäure oxydiert, welche Alkalisulfat bildet. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser unter Erwärmen, filtriert, falls die Lösung nicht ganz klar ist, säuert mit Salzsäure an und fügt Chlorbaryumlösung hinzu: war die Substanz schwefelhaltig, so scheidet sich sofort oder nach einiger Zeit ein Niederschlag von Baryumsulfat aus. — Da der Nachweis auf der Ueberführung von Schwefel in Schwefelsäure beruht, so darf die Substanz natürlich keine schwefelsauren Salze enthalten und die Reagentien müssen schwefelsäurefrei sein.

Für Spuren von Schwefel reicht dieses Verfahren nicht aus; man muss dann vielmehr die Lösung der Schmelze mehrmals mit Salzsäure zur Trockne dampfen, um die Salpetersäure zu vertreiben, Uebergiesst man den alsdann bleibenden Rückstand mit Wasser, so ist die Lösung nicht selten durch Kieselsäure getrübt: sie muss dann nochmals filtriert werden, da absolute Klarheit der Lösung unbedingt erforderlich ist. — Auch der Schwefel lässt sich durch Glühen mit Natrium (oder Kalium) nachweisen; derselbe geht dabei in Schwefelnatrium über. In manchen Fällen genügt auch

das Erhitzen mit Natriumcarbonat. Vergl. hierüber sowie über den Nachweis des Schwefelnatrium das Kapitel „Galle", Abschnitt „Taurin".

2. Das Calciumphosphat (F)

wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen, dann durch Aufgiessen von 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 T. Salzsäure, 2 T. Wasser) auf das Filter gelöst. Das Filtrat ist häufig etwas trüb, lässt sich aber durch Stehenlassen und mehrmaliges Filtrieren oder auch durch mehrmaliges Zurückgiessen auf das Filter hinreichend klären. Der grösste Teil desselben wird mit Ammoniak alkalisiert, mit Essigsäure wieder angesäuert, dann in 2 Teile geteilt: ein Teil zum Nachweis des Calcium mit Ammoniumoxalat versetzt (weisser Niederschlag von Calciumoxalat), der andere Teil mit Uranylnitrat (gelblichweisser Niederschlag von Uranylphosphat). Die Phosphorsäure lässt sich auch direct) in der salzsauren Lösung durch Ammoniummolybdat nachweisen, indem man einige ccm der Molybdänsäurelösung mit einigen Tropfen der salzsauren Lösung versetzt: gelber Niederschlag.

3. Das Casein (C)

wird zunächst, um es zu reinigen und namentlich von dem noch anhängenden Fett zu befreien, in einer Reibschale mit 250 ccm Wasser übergossen, dann unter starkem Rühren ganz allmälig stark verdünnte Natronlauge (1 : 10) zugetropft. Die Mischung darf dabei immer nur ganz vorübergehend alkalische Reaction annehmen und zu keiner Zeit starke. Man filtriert, wenn der grösste Teil des Caseins sich gelöst hat: das Filtrat ist meistens ein wenig getrübt; erforderlichen Falls wird es nochmals filtriert, völlige Klarheit des Filtrats ist jedoch nur schwer zu erreichen. Die Lösung wird durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure gefällt, das ausgeschiedene Casein zuerst durch Decantieren gewaschen, was sich meistens ohne wesentlichen Verlust ausführen lässt, dann abfiltriert und gewaschen.

Dasselbe dient zu folgenden Reactionen:

1. Da das Casein einem sehr wesentlichen Teile nach ein Eiweisskörper ist, so gibt es die beim Albumin beschriebenen Reactionen der coagulierten und unlöslichen Eiweisskörper.

2. Eine Probe wird mit Wasser und einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung geschüttelt: es löst sich darin klar oder fast klar auf. Ist die Lösung stark getrübt (Fett. — [Calciumphosphat?]), so muss die Auflösung in natronhaltigem Wasser und Fällung durch Essigsäure wiederholt werden.

3. Eine Probe wird mit Wasser und etwas Calciumcarbonat verrieben und filtriert. Das meistens nicht ganz klare Filtrat enthält Casein, nachweisbar durch Ansäuern mit Essigsäure. Das Casein hat also den Charakter einer Säure, es vermag Kohlensäure auszutreiben und mit Calcium ein lösliches Salz zu bilden.

4. Mit einer Probe wird die oben beim Albumin beschriebene Reaction mit alkalischer Bleilösung ausgeführt: es entsteht nur eine schwache graue Färbung. Das Casein enthält nur wenig bleischwärzenden Schwefel, der grösste Teil desselben ist in oxydierter Form enthalten. Zum genaueren Nachweis des Unterschiedes zwischen Albumin und Casein nach dieser Richtung verfährt man folgendermassen: Die bleihaltige Natronlauge wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und die Verdünnung so lange fortgesetzt, bis die verdünnte Lösung sich beim Kochen mit Albumin nur noch wenig schwärzt. Mit dieser Lösung wird dann die Probe mit Casein angestellt: sie fällt negativ aus.

5. Das Casein ist kein einfacher Eiweisskörper, sondern durch geeignete Mittel (Magenverdauung) spaltbar in einen Eiweisskörper und Paranuclein. Da das Paranuclein, ebenso wie das Nuclein, organisch gebundenen Phosphor enthält, so ist auch das Casein phosphorhaltig. Zum Nachweis des Phosphorgehaltes trocknet man eine kleine Quantität des Caseins durch Behandlung mit Alkohol, dann Aether. 0,2 g des erhaltenen Caseins verreibt man mit 6 g Salpetermischung (siehe oben beim Schwefelnachweis), erhitzt zum Schmelzen, löst die Schmelze nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure und erhitzt die Lösung zur Austreibung der entstandenen salpetrigen Säure. Einen Teil der erhaltenen Lösung setzt man tropfenweise oder doch allmälig zu ca. 5 ccm Molybdänlösung hinzu: Gelbfärbung, Trübung, denn gelber Niederschlag beweist Gehalt an Phosphorsäure, welche beim Schmelzen mit Salpeter aus dem Phosphor entstanden ist. Diese Reaction ist aber nur dann beweisend für Phosphor-

gehalt, wenn die Substanz nicht an sich schon phosphorsauren Kalk oder Magnesia[1]) enthält. Man prüft hierauf, indem man den Rest der erhaltenen Lösung oder den grösseren Teil derselben mit Ammoniak versetzt: sie muss klar bleiben.

4. Das Butterfett (D)

wird verseift. — Man bringt 5 g Kalihydrat vorsichtig in einen Kolben, giesst 5 ccm Wasser darauf und löst das Kalihydrat unter Erwärmen darin. Man schmilzt dann das Butterfett, giesst das geschmolzene Fett in den Kolben, spült die Schale mit ca. 50 ccm 90proc. Alkohol nach, giesst die alkoholische Lösung gleichfalls in den Kolben und erhitzt (Wasserbad) die Mischung unter Schütteln so lange, bis sie homogen geworden ist. Das Fett wird dabei in Fettsäure und Glycerin gespalten, verseift. Ob die Verseifung vollständig ist, erkennt man daran, dass man eine Probe in nicht zuviel Wasser giesst: es muss eine klare oder doch bei gelindem Erwärmen sich klärende Lösung entstehen. Ist das nicht der Fall, so muss weiter erhitzt werden; ist die entstehende Lösung klar, so giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Abdampfschale, verjagt den Alkohol durch Erhitzen (Wasserbad) und säuert nach völligem Erkalten mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure an: es scheiden sich ölförmige Fettsäuren ab, während gleichzeitig Geruch nach Buttersäure auftritt, herrührend von einem Gehalt des Milchfettes an Butyrin. Dieser Gehalt ist für das Milchfett charakteristisch, er kommt nur diesem zu.

Die genauere Untersuchung von Fett und Fettsäuren siehe in dem Kapitel „Unterhautfettgewebe“.

5. Der Milchzucker, Lactose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Der Milchzucker (G) wird von der Mutterlauge durch Abgiessen und Abpressen zwischen Filtrierpapier abgetrennt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Zu dem Zweck bringt man den Milchzucker in einen Kolben, löst ihn in Wasser unter Erhitzen (dabei bleibt stets etwas Calciumphosphat ungelöst), setzt ein wenig Knochenkohle zur Entfärbung hinzu und filtriert heiss, dampft die Lösung bis auf

1) Phosphorsaure Alkalien können bei entsprechender Vorbehandlung nicht vorhanden sein.

etwa 25—30 ccm (bis zur Sirupsconsistenz) im Wasserbad ein, lässt bis zum nächsten Tage stehen, bringt die ausgeschiedenen Krystalle auf Fliesspapier. — Der Milchzucker bildet harte, glänzende Krystalle, die sich in 6 T. kaltem, leichter in heissem Wasser, äusserst wenig in Alkohol lösen.

Reactionen des Milchzuckers.

1. Eine kleine Probe wird auf dem Platinblech erhitzt: Bräunung, Caramelgeruch, Verkohlung, schliesslich völlige Verbrennung mit Hinterlassung von wenig Asche.

Der Milchzucker teilt mit dem Traubenzucker die Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung zu oxydieren: hierauf beruht eine Anzahl von Zuckerreactionen. Zu den folgenden Reactionen dient eine Lösung von 2 g in 100 Wasser und eine 10fach verdünnte Lösung (10 ccm der Lösung auf 100 verdünnt).

2. Trommer'sche Probe. Man versetzt einige ccm der Lösung mit dem halben Volumen Natronlauge (von ca. 1,17 spec. Gewicht), dann tropfenweise unter Umschütteln mit Kupfersulfatlösung: das Anfangs sich ausscheidende Kupferhydroxyd löst sich beim Schütteln zu einer tiefblauen Lösung, welche beim Erwärmen eine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul gibt (oder gelbe von Kupferoxydulhydrat). Die Eigenschaft, in alkalischer Lösung Kupferoxydhydrat zu lösen, teilt der Milchzucker und Traubenzucker mit manchen anderen organischen Substanzen, wie Rohrzucker, Glycerin, Mannit, Weinsäure, jedoch tritt beim Erwärmen dieser Lösungen keine Reduction ein.

3. Moore'sche Probe. Zusatz des gleichen Volumens Natronlauge von 1,34 und Erhitzen zum Sieden. Gelb- bis Braunfärbung, Caramelgeruch, namentlich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure.

4. Wismuthprobe. — Eine Probe sättigt man in der Siedehitze mit Natriumcarbonat in Substanz, setzt dann etwas Wismuthsubnitrat hinzu, erhitzt zum Sieden und erhält einige Zeit im Sieden: Graufärbung resp. Schwarzfärbung unter Bildung von feinverteiltem metallischem Wismuth. Man kann die Reaction auch mit Natronlauge statt mit Natriumcarbonat anstellen und zwar genügt ein geringer Zusatz von Natronlauge, jedoch ist dabei die gleichzeitige Einwirkung des Natron auf den Milchzucker

nicht auszuschliessen und die Färbung ist daher alsdann eine schmutzig graugrüne.

5. Zusatz von Natriumcarbonatlösung und etwas Ferridcyankaliumlösung (frisch herzustellen): Entfärbung beim Erwärmen unter Bildung von Ferrocyankalium.

6. Zusatz von Silbernitratlösung und Ammoniak. Erwärmen: Ausscheidung von metallischem Silber in Form eines zusammenhängenden glänzenden Spiegels oder eines grauen Pulvers. Der Spiegel wird besonders schön, wenn man bei Anstellung der Reaction ausser dem Ammoniak noch Natronlauge, und zwar wenig Ammoniak und viel Natronlauge, hinzusetzt (man lasse die Mischung nicht stehen wegen möglicher Bildung von Knallsilber), jedoch gibt unter diesen Umständen auch Rohrzucker und Mannit die Reaction, was sonst nicht der Fall ist.

7. Indigoprobe nur mit der schwächeren Lösung anzustellen. Man versetzt eine Probe der Zuckerlösung mit einer Lösung von Indigocarmin oder indigschwefelsaurem Natron (frisch herzustellen) bis zur deutlichen Blaufärbung, alkalisiert mit einigen Tropfen Natriumcarbonatlösung und erwärmt: die Lösung färbt sich erst violet, dann rot, gelb, wird endlich fast farblos. Die Reaction beruht auf der Reduction von Indigoblau zu Indigoweiss. Giesst man die Hälfte der Lösung in ein anderes Reagensglas und schüttelt mit Luft durch, so wird sie wieder blau: Oxydation des Indigoweiss zu Indigoblau. Erhitzt man aufs Neue, so wird die Lösung aufs Neue entfärbt. Die Entfärbung und erneute Färbung lässt sich so lange wiederholen, bis aller Zucker durch Oxydation verbraucht ist.

8. Alle Reactionen gelten ebenso, wie für den Milchzucker, auch für den Traubenzucker (Glucose). Zur Unterscheidung beider Zuckerarten dient am einfachsten das Verhalten zur Hefe. Traubenzucker wird durch Hefe sehr schnell in Alkohol und Kohlensäure gespalten, Milchzucker nicht oder doch sehr langsam und unvollständig. Zur Ausführung des Versuchs schüttelt man im Reagensglas eine Quantität der 2proc. Milchzuckerlösung mit einem reichlich erbsengrossen oder haselnussgrossen Stückchen Presshefe, füllt mit der Mischung ein Gährungsröhrchen (Quecksilberverschluss unnöthig) und stellt das Röhrchen an einen ca. 35—38° warmen Ort. Derselbe Versuch wird zur Controlle mit 2proc. Traubenzuckerlösung an-

gestellt. Die Traubenzuckerlösung befindet sich nach einigen Stunden in Gährung, erkennbar an der Entwicklung von Kohlensäure, welche einen Teil des Röhrchens erfüllt, die Milchzuckerlösung geht nicht in Gährung über.

9. Der Milchzucker wird durch Erhitzen mit Säuren sowie durch ein in den süssen Mandeln enthaltenes Ferment (Emulsin) unter Wasseraufnahme in Galactose $C_6H_{12}O_6$ und Glucose $C_6H_{12}O_6$ gespalten, die beide gährungsfähig sind.

5 g Milchzucker erhitzt man im Kolben mit 75 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) auf dem Drahtnetz, hält etwa 20 Minuten in gelindem Sieden, event. unter Zusatz von heissem Wasser, wenn die Lösung sich zu sehr concentriert. Nach dem Erkalten füllt man die Lösung durch Wasserzusatz auf das Volumen von 200 ccm auf, entfernt aus der Hälfte der Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat (Verreiben damit in der Reibschale, Erhitzen in der Abdampfschale: es muss neutrale bezw. schwach alkalische Reaction eintreten), filtriert von dem gebildeten Baryumsulfat und überschüssigen Baryumcarbonat ab, dampft das Filtrat bis auf 100 ccm ein und stellt mit dieser Lösung die Gährungsprobe mit Hefe an (Quecksilberschluss unnötig); die Gährung tritt im Thermostaten innerhalb einer oder einiger Stunden ein.

Weiterhin kann unter Umständen zur Unterscheidung benutzt werden:

1. Rubner'sche Probe. Löst man in ca. 5 ccm einer 2 proc. Milchzuckerlösung 4 g neutral. Bleiacetat unter Erwärmen, kocht 1—2 Minuten, setzt dann reichlich Ammoniak hinzu und erhitzt weiter, so entsteht eine tiefrot gefärbte Lösung, allmälig, ev. nach erneutem Ammoniakzusatz ein ebenso gefärbter Niederschlag. Traubenzucker verhält sich zunächst ähnlich, die Färbung wird aber bald gelblich (chamois oder hellrehbraun).

Vielleicht etwas bequemer ist folgende kleine Modification der Probe: Mischt man ca. 3 ccm Milchzuckerlösung (2 proc.) mit dem gleichen Volumen Bleiessig und 1 ccm Ammoniak, erhitzt zum Sieden und erhält einige Zeit darin, so wird die stark trübe Flüssigkeit zuerst gelb, dann ziegelrot und hält sich unverändert, weiterer Ammoniakzusatz verstärkt die Färbung. Traubenzuckerlösung (2 proc.) gibt, ohne sich sofort zu trüben, anfangs gleichfalls Rotfärbung, und zwar schneller als Milchzucker, der Niederschlag wird aber bald gelb. Nimmt man mehr Ammoniak — 2 ccm — so entsteht anfangs eine sehr schön kirschrote Färbung, die aber auch sehr schnell verschwindet.

2. Die Bildung von Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$. — 5 g Milchzucker werden in einem Kölbchen mit 15 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, dann noch 5 ccm Salpetersäure von etwa 1,48 spec. Gew. hinzugesetzt[1]) und die Mischung vorsichtig bis zum Eintritt heftiger Reaction (starke Entwickelung von nitrosen Dämpfen) erwärmt, die Flamme sofort entfernt, dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Man giesst alsdann die Salpetersäure von der krystallinisch ausgeschiedenen Schleimsäure ab, wäscht die Schleimsäure zuerst durch Decantieren, dann auf dem Filter, lässt sie auf Filtrierpapierunterlage absaugen. Zur Feststellung der Identität löst man eine Probe der Schleimsäure in Ammoniak (im Ueberschuss), dampft die Lösung im Wasserbad zur Trockene und erhitzt den Trockenrückstand in einem trockenen Reagensglas: er gibt Pyrrol C_4H_4NH. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure benetzten, in das Reagensglas eingeschobenen Fichtenspahn tiefrot. Behandelt man Traubenzucker in derselben Weise mit Salpetersäure, so scheidet sich nichts aus. Die Lösung enthält reichlich Oxalsäure, keine Schleimsäure.

3. Betreffs des Ozazons siehe Traubenzucker und Maltose.

III. Fällung mit Magnesiumsulfat.

Filterrückstand: Casein(natron) + Fett.	Filtrat: Milchzucker, Albumin, Salze.

Das Casein kann aus der Milch auch in einer in Wasser resp. schwachen Salzlösungen löslichen Form, vermutlich in Verbindung mit Alkali, ausgeschieden werden. Die Ausfällung des Caseins in dieser Form erfolgt bei Sättigung der Milch mit verschiedenen Salzen, z. B. Magnesiumsulfat. Man sättigt 100 ccm Milch mit Magnesiumsulfat durch anhaltendes Schütteln mit dem feingepulverten Salz (ca. 50 g erforderlich) im Kolben, filtriert, wenn sich das Salz ganz oder zum grössten Teil gelöst hat, durch ein mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung befeuchtetes Filter und wäscht einige Mal mit Magnesiumsulfatlösung nach. Der Niederschlag enthält Casein und Fett, ausserdem noch einen in der Milch in sehr kleiner Quantität vorhandenen globulinartigen Körper (Lactoglobulin). In dem salzhaltigen Filtrat weist man durch Erhitzen zum Sieden Albumin nach. Der gut gewaschene noch feuchte Niederschlag von Casein + Fett wird in einer Reibschale mit 100 ccm Wasser

1) Resp. statt des Gemisches 20 ccm Salpetersäure von 1,3 spec. Gew.

verrieben, wobei das Casein in Lösung geht, die Mischung in einem Becherglas bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wobei das Fett grösstenteils aufrahmt, dann durch mehrfaches Filtrieren geklärt. Man erhält eine leicht bläulich opalisierende, kaum jemals ganz klare Lösung, die sich häufig, aber nicht immer gut auf Circularpolarisation untersuchen lässt: die Lösung ist linksdrehend. Auf Zusatz von Essigsäure fällt Casein aus.

IV. Wirkung des Labferments auf Milch.

a) Gerinnung der Milch. 0,1 g käufliches Labpulver wird in 100 ccm Wasser gelöst: die Lösung ist meistens etwas trüb, kann jedoch ohne Filtration benutzt werden[1]).

100—200 ccm Milch[2]) werden im Becherglas auf 40° erwärmt, dann mit 5—10 ccm Lablösung versetzt und gut durchgerührt: die Gerinnung tritt sehr bald ein; allmälig zieht sich das aus Casein und Fett bestehende Coagulum unter Abscheidung einer eiweiss- und zuckerhaltigen Flüssigkeit (Milchserum oder süsse Molke) zusammen. Der Vorgang entspricht in seiner äusseren Erscheinung vollständig der Gerinnung des Blutes unter Bildung eines Blutkuchens und Abscheidung von Blutserum. Das Casein weicht in seinen Eigenschaften etwas von dem durch Säure ausgeschiedenen Casein ab, man nennt es daher zweckmässig Paracasein oder Käse. — Man lässt bis zum nächsten Tage stehen, giesst dann die Flüssigkeit möglichst ab, verreibt das Coagulum, den Käse, mit Wasser, filtriert wäscht mit Wasser nach und presst den Käse zwischen Leinewand trocken. Zur annähernden Entfettung verfährt man ebenso, wie beim Casein angegeben ist; wenn man einige Mal mit Aether nachgewaschen hat, ist das Paracasein fast fettfrei.

Das Paracasein löst sich, wie das Casein, leicht in Kalkwasser, sowie in Wasser unter Zusatz von Natronlauge oder Natriumcarbonat. Die Lösungen werden durch Zusatz von Essigsäure gefällt. Beim Verreiben mit Wasser und kohlensaurem Kalk löst sich das Paracasein weniger als das Casein. Das Paracasein ist stets kalkhaltig, zum

---

1) Sie scheint, 24 Stunden alt, wirksamer zu sein, wie frisch bereitet.

2) Zweckmässig Magermilch.

Zustandekommen der Labgerinnung sind Kalksalze erforderlich (Hammarsten). Die süsse Molke gibt die Guajak-Terpentinöl-Reaction. Beim Erhitzen tritt reichliche Eiweissausscheidung ein.

Setzt man zu 100 ccm Milch 5 ccm einer 1 proc. Lösung von Natriumoxalat, dann die Lablösung und erwärmt auf 40°, so tritt keine Gerinnung ein (wegen der Ausfällung des Kalks als Calciumoxalat), wohl aber auf Zusatz geringer Mengen von Chlorcalcium[1]).

b) Einfluss von Säuren und Alkalien auf die Labgerinnung.

In 3 Reagensgläser A, B, C bringt man je 10 ccm Milch. B erhält einen Zusatz von 10 Tropfen Verdauungssalzsäure (1 ccm Salzsäure auf 100 ccm Wasser); dabei tritt keine Caseinausscheidung ein; C einen Zusatz von 1 bis 2 Tropfen concentrierter Natriumcarbonatlösung; A bleibt ohne Zusatz von Alkali oder Säure. In jedes der drei Gläser bringt man dann ½ ccm oder 10 Tropfen der Lablösung und beobachtet den Eintritt der Gerinnung. Die Milch in B gerinnt zuerst, dann die in A; die Milch in C gerinnt nicht oder äusserst langsam. Säuren befördern die Labgerinnung, Alkalien stören sie oder hemmen sie ganz. Die Gerinnung der Milch im Magen erfolgt durch die gleichzeitige Wirkung der Salzsäure und des Labferments.

Der Versuch lässt sich auch in anderer Form ausführen. Man verdünnt die Lablösung successiv soweit, dass ½ ccm oder zehn Tropfen derselben 10 ccm Milch in 10 Minuten eben noch oder nicht mehr zur Gerinnung bringen. Nun versetzt man 10 ccm Milch mit 10 Tropfen Verdauungssalzsäure, dann mit 10 Tropfen der Lablösung: die Gerinnung erfolgt vor Ablauf von 10 Minuten.

V. Milchsäuregährung.

Eine Lösung von 50 g Rohrzucker in 500 ccm Wasser versetzt man mit 20 g Schlemmkreide und ca. 30 ccm sauer Milch, in der etwas fauliger Käse verrieben ist und überlässt das Gemisch in einer offenen oder lose mit Watte verstopften Flasche 6—8 Tage lang im Wärmeschrank bei 35—40° unter häufigem Umschütteln sich selbst. Der Rohrzucker geht dabei grösstenteils in

---

1) Arthus und Paget, Arch. de Physiologie, 1891, S. 331 und 540.

Milchsäure über, welche an Kalk gebunden wird. Nach Ablauf der angegebenen Zeit ist der kohlensaure Kalk grössenteils gelöst. Man kocht das Gemisch unter Umrühren auf, filtriert, dampft auf dem Wasserbad stark ein und lässt zur Krystallisation stehen. Hat man zu viel eingedampft, so erfolgt die Krystallisation oft äusserst zögernd. Man setzt in diesem Fall etwas Wasser hinzu und „impft" mit ein wenig milchsaurem Kalk. Der ziemlich feste Krystallbrei wird alsdann mit einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser zu einem filtrierbaren Brei angerührt, gleichmässig durchgerührt und abfiltriert, mit dem erwähnten Gemisch etwas nachgewaschen, dann abgepresst, durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, wenn nötig unter Zusatz von etwas Knochenkohle, gereinigt. Zur Darstellung der Milchsäure aus dem Calciumsalz bestimmt man das Gewicht des erhaltenen gut lufttrockenen Calciumsalzes $C_6H_{10}CaO_6 + 5H_2O$, löst dasselbe in Wasser, wägt andererseits eine äquivalente Quantität Oxalsäure ab (auf 1 Mol. Calciumlactat = 308 T. 1 Mol. krystallisierte Oxalsäure = 126 T.), löst sie in Wasser und setzt die Lösung allmälig zur Calciumlactatlösung, so lange noch merklicher Niederschlag entsteht (man wird in der Regel nicht alles brauchen), erwärmt zum Absetzen des Calciumoxalats, filtriert und dampft die Lösung ziemlich stark ein. Zur Ueberführung in das Zinksalz kocht man mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd[1]), filtriert und dampft stark ein. Das auskrystallisierte Zinklactat wird abgepresst, eine Hälfte in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Abfiltrieren von Schwefelzink und Eindampfen des Filtrats (Wasserbad) erhält man die Milchsäure.

Die Gährungsmilchsäure $CH_3—CHOH—COOH$ (gewöhnliche, inactive Aethylidenmilchsäure) bildet, wenn sie — wie fast stets — wasserhaltig ist, eine sirupdicke, farblose oder schwach gelbliche, stark saure Flüssigkeit; sie ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar, löst sich ziemlich schwer in Aether.

Reactionen der Milchsäure.

1. Uffelmann'sche Reaction. Ca. 10 ccm 2 proc. Phenollösung mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung ver-

1) Ein etwaiger Ueberschuss von Oxalsäure scheidet sich dabei als Zinksalz unlöslich ab.

setzt: amethystblaue Flüssigkeit. Zu einigen ccm derselben setzt man 1—2 Tropfen der erhaltenen Milchsäure: citronengelbe Färbung. Die Reaction, welche auch die milchsauren Salze geben, ist nicht typisch für Milchsäure, sondern kommt auch vielen anderen Oxysäuren zu, z. B. der Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure.

2. Zu einigen ccm Wasser im Reagensglas setzt man einen bis einige Tropfen Milchsäure, dann etwas Natronlauge und Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung, erwärmt. Die Lösung trübt sich unter Bildung von Jodoform CHJ_3, das sich nach einiger Zeit absetzt. Jodoformgeruch. Mikroskopische Untersuchung des abgeschiedenen Jodoforms.

3. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat — einige Krystalle in Wasser gelöst —, zerfällt die Milchsäure — einige Tropfen — in Kohlendioxyd und Acetaldehyd (Geruch), Mangansuperoxyd scheidet sich ab.

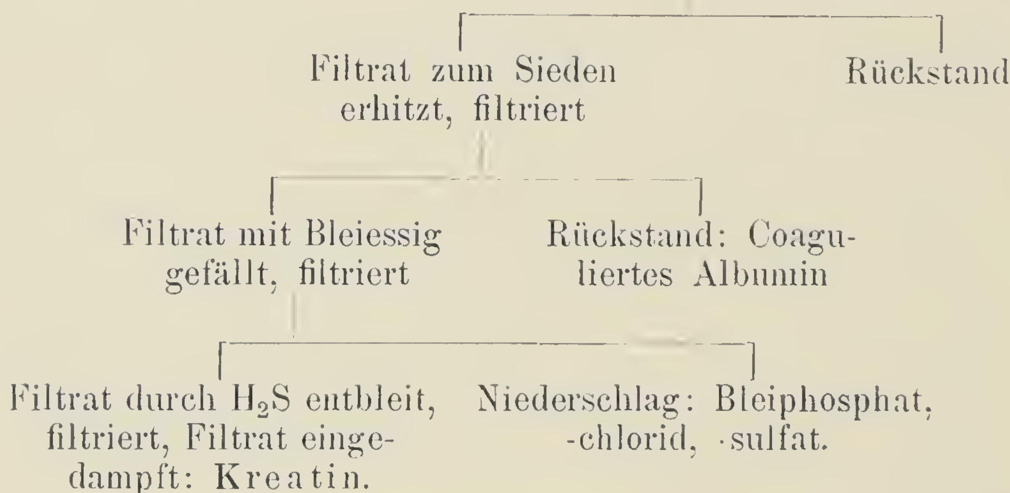
Die zweite Hälfte des Zinklactats wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Das gut abgepresste, durch Liegenlassen in trockner Luft getrocknete Salz enthält 3 Molecüle (18,18 pCt.) Krystallwasser $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, welche bei 100—110° entweichen. (Krystallwasserbestimmung; dient zur Unterscheidung von fleischmilchsaurem Zink, welches nur $2H_2O$ = 12,9 pCt. enthält.) Trocknen über Schwefelsäure statt an der Luft ist unzulässig, da hierbei ein Teil des Krystallwassers, ja bei 14 tätigem Trocknen unter Umständen sämtliches Krystallwasser entweicht.

Kapitel II: ***Untersuchung des Muskelfleisches:***

I. Darstellung von Kreatin, Nachweis der Xanthinbasen.
II. Nachweis der Eiweisskörper.
III. Darstellung der Xanthinbasen oder Purinbasen.
IV. Darstellung von Fleischmilchsäure.

I. Darstellung von Kreatin, Nachweis von Xanthinbasen.



Ca. 400 g möglichst fettfreies und sehnenfreies Fleisch[1]) wird in einer grossen Schale mit 800 ccm Wasser übergossen, gut durchgemischt, die Schale auf einem Wasserbad erwärmt. In die Mischung wird ein Thermometer eingetaucht, dasselbe soll 50 bis 55° zeigen. Nach etwa 20 Minuten bis einer halben Stunde coliert man durch Leinwand und presst den Rückstand in einer Presse scharf aus.

Die gesammelten Auszüge werden zur Ausfällung des Eiweisses in einem dünnwandigen Blechgefäss unter starkem Umrühren zum lebhaften Sieden erhitzt. Die zwischen den Gerinnseln befindliche Flüssigkeit muss ganz

1) Rindfleisch oder Kaninchenfleisch (letzteres ist sehr reich an Kreatin und besonders geeignet), allenfalls auch Hundefleisch. Pferdefleisch ist nicht zu empfehlen, da die Auszüge nach der Fällung mit bas. Bleiacetat kein klares Filtrat liefern, vermutlich wegen des grösseren Gehaltes des Pferdefleisches an Glycogen.

klar erscheinen. Sollte dieses nicht der Fall sein, so setzt man einige Tropfen Essigsäure hinzu. Man filtriert von dem durch beigemischte Blutfarbstoffderivate rötlich gefärbten coagulierten Eiweiss ab und lässt völlig erkalten.

Der ganz eiweissfreie Auszug wird vorsichtig mit bas. Bleiacetat versetzt, so lange, als noch ein merklicher Niederschlag entsteht, dann filtriert[1]) und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit[2]), filtriert. Man prüft eine Probe des Filtrats, ob es völlig frei von Blei ist: beim erneuten Einleiten darf keine Schwärzung eintreten; ist dieses der Fall, so muss man aufs Neue Schwefelwasserstoff einleiten. Das Filtrat wird nunmehr, anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad, bis zur Consistenz eines dünnen Sirups eingedampft, dieser einige Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Dabei krystallisiert das Kreatin aus. Je nach der Art der Ausscheidung in grösseren oder in sehr kleinen Krystallen wird das Kreatin entweder durch Filtrieren durch Leinwand oder durch Ausgiessen der ganzen Masse auf eine Thonplatte isoliert und eventuell einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert.

Das Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, stellt durchsichtige, farblose, harte, rhombische Prismen dar, welche leicht ihr Krystallwasser verlieren. Es löst sich in 74 T. kaltem Wasser, leichter in heissem, äusserst wenig in Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen reagieren neutral. — Eigentliche charakteristische Reactionen besitzt das Kreatin nicht. Zur Erkennung dient einerseits das Verhalten desselben bei vorsichtigem Erhitzen, andererseits die Ueberführung in Kreatinin.

1. Eine kleine Probe Kreatin wird auf einem Tiegeldeckel oder Platinblech vorsichtig über einer ganz kleinen Flamme erhitzt: es verliert zuerst sein Krystallwasser,

1) Mitunter gelingt es auch bei Zurückgiessen des Filtrats nicht, ein klares oder annähernd klares Filtrat zu erhalten. Man giesst dann zweckmässig alles zusammen, macht mit Ammoniak alkalisch und setzt noch etwas bas. Bleiacetat hinzu. Das Filtrat ist dann durch Zusatz von Schwefelammon, Erwärmen, Filtrieren zu entbleien. Beim Eindampfen sich abscheidender Schwefel ist zwischendurch abzufiltrieren. Geht das Schwefelblei durch das Filter, so scheidet es sich beim Eindampfen ab.

2) Geht dabei das Schwefelblei durch das Filter, so giesst man alles zusammen, alkalisiert mit Ammoniak, setzt noch etwas bas. Bleiacetat hinzu, dann Schwefelammon, etc. siehe Note 1).

wird porzellanartig weiss, dann bräunt es sich unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs, verkohlt und verbrennt schliesslich, ohne — wenn rein — Rückstand zu hinterlassen.

2. Ueberführung in Kreatinin. — Den Rest des erhaltenen Kreatins übergiesst man mit 10 ccm verdünnter (20 proc.) Schwefelsäure und erhitzt eine halbe Stunde lang unter Ersatz des Verdampfenden auf dem Wasserbade. Zur Entfernung der Schwefelsäure verreibt man alsdann die Lösung unter Zusatz von Wasser in der Reibschale mit Baryumcarbonat, erwärmt die Mischung in einer Porzellanschale, setzt, falls die Reaction noch sauer ist, mehr $BaCO_3$ hinzu, bis die Mischung nicht mehr sauer reagiert, filtriert, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis auf einige Cubikcentimeter ein.

a) Kreatininchlorzink, $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$. Einige Tropfen der enthaltenen Lösung versetzt man in einem Uhrglas mit einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung; es scheidet sich bald ein pulveriger oder mikrokrystallinischer Niederschlag von Kreatininchlorzink aus. Mikroskopisch zu untersuchen.

b) Weyl'sche Reaction. Den grösseren Teil der Lösung mischt man mit Nitroprussidnatriumlösung (stets frisch herzustellen durch Auflösen einiger Krystalle in wenig Wasser) bis zur deutlichen Gelbfärbung, fügt dann einige Tropfen Natronlauge hinzu: die Flüssigkeit färbt sich tiefrot bis rubinrot, die Farbe verblasst bald und wird strohgelb. Säuert man dann stark mit Eisessig (etwa $^1/_4$ des Volumens) an und erhitzt zum Sieden oder lässt längere Zeit stehen, so färbt sich die Lösung grün und setzt bei längerem Stehen einen Niederschlag von Berlinerblau ab.

Die Mutterlauge vom Kreatin enthält die Xanthinbasen oder Purinbasen, die man durch Alkalisieren mit Ammoniak, event. Filtrieren, und Zusatz von Silbernitrat als Silberverbindung erhalten kann. (Siehe weiter unten.)

Der beim Auspressen gebliebene Fleischrückstand wird zerbröckelt, in einem Blechkessel mit gewöhnlichem Wasser zum Sieden erhitzt, das überstehende Wasser mit dem auf demselben schwimmenden Fett abgegossen. Diese Operation wird noch mehrmals wiederholt, schliesslich durch Leinwand coliert. Der Rückstand kann zu Verdauungsversuchen dienen.

II. Nachweis der hauptsächlichsten Eiweisskörper des Fleisches.

Fleisch mit kaltem Wasser extrahiert

Filtrat enthält lösliche Eiweisskörper	Rückstand dient zur Darstellung von Myosin.

Ca. 100 g feingehacktes Fleisch übergiesst man mit 300 ccm Wasser, rührt gut durch, lässt 1—2 Stunden stehen, giesst die Mischung durch ein Leinwandfilter und presst mit der Hand nach. Das Filtrat ist rot gefärbt (Gehalt an Haemoglobin) und meistens etwas getrübt durch Fett und Muskelpartikelchen. Es wird zur Klärung durch Papier filtriert.

1. Filtrat.

a) Prüfung der Reaction. — Mit empfindlichem Lacmuspapier geprüft erweist sich das Filtrat sauer in Folge seines Gehaltes an primärem Kaliumphosphat (KH_2PO_4), die saure Reaction nimmt bei der Aufbewahrung des Fleisches zu unter Bildung von Milchsäure und anderen Säuren.

b) Eine Probe wird mit eingesetztem Thermometer im Reagensglas langsam erhitzt. Man lässt zu dem Zweck das Reagensglas in ein halb mit Wasser gefülltes grösseres Becherglas eintauchen, welches auf dem Drahtnetz erhitzt wird. Durch häufiges Umrühren des Wassers mit einem, an seinem unteren Ende mit Gummischlauch überzogenen, Glasstab sorgt man für gleichmässige Verteilung der Temperatur. Schon bei mässiger Temperaturerhöhung, meistens bei 55—56°, tritt Gerinnung ein, das Filtrat vom Coagulum zeigt erneute Gerinnung etwa bei 65°, das Filtrat davon ungefähr bei 75°.

2. Rückstand. — Darstellung von Myosin.

Das rückständige Fleisch wird nochmals in derselben Weise mit Wasser extrahiert, dann mit 15%iger Lösung von Chlorammonium zum dünnen Brei angerührt, nach 24 Stunden filtriert[1]). Die Lösung enthält Myosin.

1) Erscheint die Mischung zu consistent und daher nicht filtrierbar, so verdünnt man sie vorher mit etwas 15 prozentiger Chlorammoniumlösung.

a) Ein Teil der Lösung wird in ein zu $^2/_3$ mit Wasser gefülltes Reagensglas getropft: Ausscheidung von Myosin in stark gequollenem Zustande.

b) Einen Teil der Lösung giesst man auf ein Stückchen Steinsalz, welches sich in einem kleinen Bechergläschen befindet: die Oberfläche des Steinsalzes bedeckt sich mit ausgeschiedenem Myosin. Statt dessen kann man zur Ausscheidung von Myosin auch feingepulvertes Kochsalz in die Lösung eintragen und verrühren.

c) Eine Probe wird zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat enthält Calciumsalze, nachweisbar durch Zusatz von Ammoniumoxalat.

Das Myosin ist demnach charakterisiert durch seine Unlöslichkeit in Wasser und starker Salzlösung, Löslichkeit in Salzlösung von mittlerer Concentration, und durch seinen Kalkgehalt, den es beim Gerinnen abgibt.

III. Darstellung der Xanthinbasen, Purinbasen.

Verfahren A.

50 g Fleischextract werden in 500 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 75 bis 100 ccm Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) zur Zerstörung von Substanzen, welche die Ausfällung der Xanthinbasen durch Silbernitrat verhindern, im Kolben auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis die Lösung sich wesentlich aufgehellt hat, wozu im Ganzen etwa $^3/_4$ Stunden erforderlich sind, nach dem Erkalten mit Ammoniak alkalisiert, von den ausgeschiedenen Phosphaten abfiltriert und mit einer Lösung von 2,5 g Silbernitrat in etwa 100 ccm Wasser versetzt: der entstandene Niederschlag, welcher überwiegend Hypoxanthinsilber neben wenig Xanthinsilber enthält, wird auf einem Filter gesammelt und einige Mal gewaschen.

Trennung von Hypoxanthin und Xanthin.

Das bequemste Verfahren zur Trennung dieser beiden Xanthinbasen besteht darin, dass man beide in die salpetersauren Silberverbindungen überführt. Diese zeigen ein verschiedenes Verhalten zu Salpetersäure. Das salpetersaure Hypoxanthinsilber ist in Salpetersäure sehr schwer löslich, das Xanthinsilber weit leichter löslich. Man verfährt zweckmässig folgendermassen:

Den noch feuchten Niederschlag bringt man in einen Kolben und übergiesst ihn mit einem Gemisch von 100 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser, fügt 1 g Harnstoff hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und lässt erkalten. Das in dem Silberniederschlag enthaltene Hypoxanthinsilber geht dabei in salpetersaures Hypoxanthinsilber über, welches zum Teil ungelöst bleibt, zum Teil in Lösung geht, sich aber aus der Lösung beim Erkalten wieder ausscheidet. Der Zusatz von Harnstoff hat den Zweck, die Bildung von salpetriger Säure zu verhüten, welche zerstörend auf die Xanthinbasen einwirken kann.

Fig. 1.



Salpetersaures Hypoxanthinsilber.

Man filtriert das salpetersaure Hypoxanthinsilber nach einigen Stunden ab, wäscht aus, bis das Waschwasser nicht mehr stark sauer reagiert. Das Filtrat (ohne Waschwasser) lässt man bis zum nächsten Tage stehen, filtriert (ohne den Niederschlag, welcher ein Gemisch von salpetersaurem Hypoxanthinsilber und Xanthinsilber ist, zu verarbeiten), das Filtrat dient zum Nachweis des Xanthins. Das salpetersaure Hypoxanthinsilber wird mikroskopisch untersucht: gerade, häufig sternförmig gruppierte Nadeln. Sind die Nadeln nicht gut ausgebildet, so krystallisiert man eine kleine Quantität des salpetersauren Hypoxanthinsilbers im Reagensglas aus Salpetersäure von 1,1 D (gleiche

Volumina Salpetersäure und Wasser) um (Lösen unter Erhitzen, langsam erkalten lassen).

Ueberführung des salpetersauren Hypoxanthinsilbers in Hypoxanthin.

a) Durch Salzsäure. — Man spritzt den Niederschlag nach Durchstossung des Filters in einen Kolben, setzt einige ccm Salzsäure hinzu, schüttelt anhaltend und kräftig durch und erwärmt schliesslich gelind. Die Salzsäure zersetzt die Silberverbindung unter Ausscheidung von Chlorsilber; bei kräftigem Schütteln und gelindem Erwärmen setzt sich dasselbe gut ab. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird durch die mikroskopische Untersuchung controlliert. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst die entstehende Salpetersalzsäure Hypoxanthin zerstören könnte [1]). Wenn die Umsetzung vollständig ist, filtriert man ab, alkalisiert das Filtrat mit Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit wenig Wasser, welches das entstandene Chlorammonium und Ammoniumnitrat löst, Hypoxanthin ungelöst lässt. Dasselbe wird auf einem kleinen glatten Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen.

b) durch Schwefelwasserstoff. Man schüttelt das salpetersaure Hypoxanthinsilber in einem Kolben mit Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein unter häufigem Schütteln, bis der Niederschlag vollständig schwarz erscheint und nirgendsmehr weisse Partikelchen zu sehen sind. Man filtriert. Das Filtrat enthält salpetersaures Hypoxanthin. Es wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit Ammon leicht alkalisiert und nun wie oben verfahren. — Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff schwer vollständig erfolgt und dass das Hypoxanthin leicht etwas Schwefel enthält.

Die Zersetzung erfolgt leichter, wenn man das salpetersaure Hypoxanthinsilber zuerst durch längere Digestion mit Wasser, Ammoniak und 2 g Silbernitrat in Hypoxanthinsilber überführt, den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag in Wasser suspendiert, erhitzt und tropfenweise Schwefelammonium zusetzt. Das Schwefel-

1) Will man dieses sicher vermeiden, so empfiehlt es sich, das salpetersaure Hypoxanthinsilber zuerst in Hypoxanthinsilber überzuführen (s. weiter unten).

silber setzt sich beim Erwärmen ab, das Filtrat gibt beim Eindampfen Hypoxanthin (Schindler[1]).

Zu Reactionen ist das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Hypoxanthin hinreichend rein. Falls es zu stark gelb gefärbt erscheint, kann man es auf folgendem Wege reinigen: Man löst das erhaltene Hypoxanthin in Wasser unter Zusatz von Salzsäure, setzt einige Tropfen Ferrosulfatlösung hinzu, erwärmt damit, alkalisiert mit Natronlauge, filtriert, dampft etwas ein und fällt das Hypoxanthin durch leichtes Ansäuern mit Essigsäure oder genaues Neutralisieren mit Salzsäure aus. Oft geht beim Filtrieren der alkalischen Lösung Eisen als Oxydul in das Filtrat über, man muss dasselbe dann einige Zeit unter öfterem Schütteln stehen lassen, bis sich das Eisen vollständig als Oxydhydrat ausgeschieden hat.

Verfahren B, zugleich zur Darstellung von Fleischmilchsäure.

Bei dem Verfahren A bilden sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Xanthinbasen leicht sog. Nitroverbindungen, welche das Hypoxanthin verunreinigen. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man die „störenden Substanzen“ nicht mit Salpetersäure zerstört, sondern durch Fällung beseitigt. 50 g Fleischextract werden in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit bas. Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtriert, das Filtrat entbleit, durch Kochen resp. Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit NH_3 alkalisiert, mit Silbernitrat gefällt etc. Das Filtrat wird aufbewahrt zur Darstellung von Fleischmilchsäure.

Das Hypoxanthin (oder Sarkin) $C_5H_4N_4O$ ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser (300 T.), etwas mehr in heissem (74 T.). Es löst sich leicht in Mineralsäuren unter Bildung gut krystallisierender Salze, ebenso in Alkalien, auch in Ammoniak (Unterschied von Guanin, welches sich in Ammoniak nicht oder doch sehr wenig löst). Es gibt die sog. Xanthinreaction, jedoch von allen Xanthinbasen am schwächsten.

Reactionen:

1. Man übergiesst eine kleine Probe der Substanz auf einem Porzellandeckel mit starker oder rauchender Salpetersäure und dampft über einer kleinen Flamme

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. XIII. S. 433.

vorsichtig zur Trockne: es bleibt ein citronengelber Rückstand: befeuchtet man diesen nach dem Erkalten mit Natronlauge, so nimmt er Orangefärbung an. Bringt man dann einen Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine gelbliche Lösung, welche beim Verdampfen wieder einen orangegefärbten Rückstand hinterlässt (Unterschied von der Murexidreaction).

2. Eine Probe der Substanz übergiesst man in einem Schälchen mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. G. und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand ist kaum merklich gefärbt, nach Zusatz von Natron wird er schwach gelb (Unterschied von Xanthin und Guanin, welche unter diesen Verhältnissen auch die Xanthin-Reaction geben). Weiterhin ist das Hypoxanthin durch die Löslichkeit in Ammoniak und Unlöslichkeit der salpetersauren Silberverbindung in Salpetersäure sowie durch die mikroskopische Form dieser Verbindung charakterisiert.

Nachweis von Xanthin.

Das Filtrat von salpetersaurem Hypoxanthinsilber enthält, wie früher erörtert, Xanthin, jedoch nur in geringer Quantität. Man macht dasselbe durch Ammoniak alkalisch (oder man stumpft, um Ammoniak zu sparen, den grössten Teil der Säure mit Natron oder Aetzkalk ab und macht dann ammoniakalisch): dabei fällt Xanthinsilber als bräunlicher oder rötlicher Niederschlag flockig aus. Derselbe wird abfiltriert und ausgewaschen, in Wasser suspendiert, einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt, erhitzt, dann einige Tropfen Schwefelammon hinzugesetzt, geschüttelt, vom Schwefelsilber abfiltriert und eingedampft (oder auch der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt, beim Eindampfen erhält man salzsaures Xanthin). Sehr häufig geht das Schwefelsilber durch das Filter hindurch, es bleibt dann weiter nichts anderes übrig, als das Filtrat samt dem Schwefelsilber zur Trockne zu dampfen und den Rückstand mit Wasser auszukochen. Das erhaltene Xanthin ist meistens nicht ganz rein, auch seine Quantität sehr gering, sie genügt jedoch zur Anstellung der sog. Xanthinprobe, mitunter auch noch zur Weidel'schen Reaction.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ sehr selten in Form von Blasensteinen vorkommend, geht, wie das Hypoxanthin, aus der Spaltung der Nucleine hervor (A. Kossel). In kaltem Wasser so gut wie unlöslich (14000 T.), ebenso in Alkohol

und Aether, in heissem Wasser sehr schwer löslich, löslich in Natronlauge und Ammoniak, ebenso in Säuren unter Bildung von Salzen.

1. Xanthinprobe. Man löst den Rückstand oder die Hälfte desselben in Salpetersäure und verdampft auf dem Tiegeldeckel vorsichtig über einer kleinen Flamme zur Trockne: es bleibt ein citronengelber Rückstand, welcher beim Betupfen mit Natronlauge intensiv rot wird. Bringt man einige Tropfen Wasser hinzu und erwärmt, so resultiert eine gelb gefärbte Lösung, welche beim Verdampfen auf's Neue einen roten Rückstand hinterlässt (Unterschied von der Murexidreaction).

2. Weidel'sche Reaction. Man löst die Hälfte des erhaltenen Xanthin in Bromwasser unter Erwärmen, verdampft die Lösung im Wasserbad und deckt dies Schälchen umgekehrt auf eine andere Schale, welche etwas Ammoniak enthält: rotgefärbter Fleck[1]).

IV. Darstellung von Fleischmilchsäure.

Hierzu kann das Filtrat der Silberfällung von III B dienen. Dasselbe wird zum Syrup eingedampft, wobei Ammoniak entweicht und ein Teil des überschüssigen Silbers sich als Silber (Schwarzfärbung) ausscheidet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkoholauszug filtriert, auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand in ca. 75 ccm Wasser + 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mindestens 3—4 Mal mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Aether event. unter Zusatz von etwas Alkohol, im Scheidetrichter geschüttelt, der Aether abgetrennt, durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert und abdestilliert. Zweckmässig destilliert man gleich den ersten Auszug ab und benutzt den abdestillierten Aether zur zweiten Extraction (unter Zugabe von etwas frischem Aether) etc.

Von dem beim Abdestillieren des Aethers bleibenden Rückstand benutzt man einen kleinen Teil zur Anstellung der Uffelmann'schen Reaction auf Milchsäure (siehe

1) Nimmt man ausser Bromwasser (ursprünglich vorgeschrieben Chlorwasser) noch eine Spur Salpetersäure, so fällt die Reaction weit schöner aus, jedoch geben unter diesen Umständen auch andere Xanthinbasen die Reaction, diese Form der Reaction ist also als irreführend zu verwerfen.

das Kapitel „Milch"). Den grösseren Teil übergiesst man mit Wasser, kocht mit frischgefälltem kohlensaurem Zink[1]), filtriert und dampft zur Krystallisation (mikroskopische Untersuchung); sobald diese teilweise eingetreten ist, setzt man Alkohol hinzu. Das erhaltene Zinksalz wird abfiltriert und durch Aufbringen auf Filtrierpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Erweist sich dasselbe ganz schwefelsäurefrei[2]) (event. nach Reinigung durch Umkrystallisieren), so wird die Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Zu dem Zweck werden zwischen 0,3 und 0,5 des durch längeres Liegen an der Luft ge-

Fig. 2.



Fleischmilchsaures Zink.

trockneten Zinksalzes genau abgewogen (Wägegläschen oder Uhrglas), dann längere Zeit bei 115° erhitzt, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Fleischmilchsaures Zink krystallisiert mit 2 Mol. Wasser $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, enthält also 12,9 pCt. Wasser. Soviel muss der Gewichtsverlust betragen.

---

1) Darstellung: 2 g Zinksulfat in ca. 100 ccm Wasser gelöst, erhitzt. Natriumcarbonatlösung allmälig hinzugesetzt bis zur stark alkalischen Reaction, der Niederschlag zuerst durch Decantieren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser schwefelsäurefrei gewaschen. (Prüfung des Waschwassers.)

2) Schwefelsäuregehalt lässt sich vermeiden, wenn man zum Ansäuern statt Schwefelsäure Phosphorsäure nimmt.

V. Nachweis von organisch gebundenem Phosphor im Fleischauszug.

Nach Siegfried enthält der eiweissfreie Fleischauszug eine organische, phosphorhaltige Substanz (Nucleon), deren Eisenverbindung von Siegfried Carniferrin genannt worden ist. Zum Nachweis kann man sich folgenden Verfahrens bedienen. 10 g Fleischextract in 200 Wasser gelöst, mit Ammoniak ganz leicht alkalisiert, dann Chlorcalciumlösung hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht (dabei muss die Reaction neutral sein, event. wird noch etwas Ammoniak hinzugesetzt), filtriert. Zum Filtrat 15 ccm Eisenchloridlösung von 3 pCt. oder Ferriammonsulfatlösung zum Sieden erhitzt, dann, wenn nötig, mit Ammoniak genau neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen. Er ist mehr oder weniger klar in verdünnter Lösung von Na_2CO_3 löslich. Der Rest wird mit Alkohol verrieben, abfiltriert, dann mit einer kleinen Menge Aether behandelt. Den P-Gehalt ermittelt man durch Schmelzen mit Salpetermischung, Lösen in H_2O, Abfiltrieren von Eisenoxyd, Anstellen der Reactionen auf Phosphorsäure im Filtrat.

Kapitel III: ***Untersuchung der Magenverdauung.***

I. Nachweis der Salzsäure im Magensaft.
a) mit Methylviolet, b) mit Tropäolin, c) mit Günzburg's Reagens.
II. Nachweis der Milchsäure (und Salzsäure).
a) direct, b) unter Anwendung von Aether.
III. Prüfung von Magensaft resp. Erbrochenem auf Pepsingehalt.
IV. Einfluss des Pepsingehaltes auf die Intensität der Verdauung.
V. Einfluss störender Substanzen qualitativ.
VI. Vergleichung verschiedener Pepsinsorten.
VII. Darstellung der Verdauungsproducte.

I. Nachweis der Salzsäure im Magensaft.

Erforderliche Lösungen:

1. 10 ccm officinelle Salzsäure von 1,124 sp. G. (ca. 25 pCt. HCl) auf 1 Liter verdünnt: Lösung A. Gehalt dieser Lösung an HCl = 0,281 pCt.

2. 100 ccm dieser Lösung auf 500 verdünnt: Lösung B.

3. 0,8 g Milchsäure in 100 ccm Wasser gelöst.

4. 2 g käufliches Albumosenpepton in 100 ccm Wasser gelöst.

a) Reactionen mit Methylviolet (0,5:1000) oder Gentianaviolet.

1. Eine Probe der Salzsäurelösung A versetzt man im Reagensglas mit einigen Tropfen der Methylviolettlösung: stahlblaue Färbung. Denselben Versuch macht man mit Wasser: Violetfärbung — und Milchsäurelösung: Violet mit einem leichten Stich in's Blaue.

2. Einfluss der Verdünnung. — Denselben Versuch macht man mit der Salzsäurelösung B.

3. Einfluss der Gegenwart von Albumosenpepton. — Man verdünnt die Salzsäurelösung A einerseits mit dem gleichen Volumen Wasser, andererseits mit dem gleichen Volumen der Peptonlösung: setzt dann Methylviolet hinzu, vergleicht die Färbung. Man kann den

Versuch auch so anstellen, dass man eine bereits fertige Salzsäure-Methylviolet-Reaction in 2 Teile teilt, zu dem einen Teil Peptonlösung hinzusetzt, zum anderen Wasser.

4. Einfluss des Peptons in stark verdünnter Salzsäure. Man macht denselben Versuch mit der Salzsäurelösung B. Resultat in 3 und 4: bei Gegenwart erheblicher Mengen von Albumosen und Pepton ist die Methylvioletreaction nicht brauchbar.

5. Man versetzt eine etwas grössere Probe der Milchsäurelösung mit der Farbstofflösung und teilt die Probe in 3 Teile. Zu der einen A' setzt man das gleiche Volumen Wasser, zu der zweiten B' das gleiche Volumen concentrierter Kochsalzlösung, zu der dritten C' das gleiche Volumen 3procentiger Kochsalzlösung. A' ändert seine Farbennüance nicht, wird nur etwas heller, ebenso verhält sich C'; B' dagegen wird deutlich stahlblau. Schluss: Chlornatrium wirkt nur in starker Concentration bei Gegenwart von Milchsäure störend, indem durch Dissociation Salzsäure frei wird.

b) Dieselben Reactionen macht man auch mit Tropäolin 00[1]). Lösung von 0,25 : 1000. Die Reactionen gewinnen an Schärfe durch vorsichtiges Verdampfen der Mischungen (ca. 30 Tropfen) im Porzellanschälchen.

c) Reactionen mit Günzburg'schem Reagens: 1 g Vanillin, 2 g Phloroglucin, 100 ccm Alkohol[2]).

1. Man versetzt einige Tropfen der Salzsäurelösung A mit einigen Tropfen des Günzburg'schen Reagens, dampft in einer kleinen Porzellanschale über freier Flamme, jedoch unter Vermeidung zu starker Erhitzung zur Trockne, indem man die Verdunstung durch Umschwenken und Aufblasen befördert: purpurroter Rückstand.

Dieselben Versuche macht man mit den Mischungen 2, 3, 4 und 5.

Das Pepton stört die Günzburg'sche Reaction weniger als die vorhergehenden Reactionen, Milchsäure gibt sie nicht.

1) Nur diese Handelsmarke ist brauchbar.

2) Das Günzburg'sche Reagens hält sich nicht lange unverändert und wirkt am besten, wenn es ganz frisch ist. Auf die Mengenverhältnisse kommt nicht viel an, man kann es daher auch improvisieren, indem man eine kleine Messerspitze Phloroglucin und ebensoviel Vanillin im Reagensglas in einigen ccm Alkohol löst.

II. Nachweis der Milchsäure.

a) Mit Uffelmann'schem Reagens [1]).

1. Man setzt zu der stärkeren Salzsäurelösung A einige Tropfen des Reagens: Entfärbung.

2. Ebenso zu der Milchsäurelösung: Citronengelbe Färbung.

3. Ebenso zu einem Gemisch gleicher Teile Salzsäure A und Milchsäure: Citronengelbe Färbung, wenn auch schwächer, wie bei 2. Schluss: Mit dem Uffelmannschen Reagens ist Milchsäure neben Salzsäure, aber nicht Salzsäure neben Milchsäure nachweisbar.

4. Man versetzt Milchsäurelösung mit Uffelmannschem Reagens und teilt in 3 Teile A, B, C. Man setzt zu A das gleiche Vol. Wasser, zu B das gleiche Vol. concentrierter Kochsalzlösung, zu C das gleiche Vol. 3proc. Kochsalzlösung: nur B wird entfärbt, die Gegenwart von Kochsalz hindert also im Allgemeinen die Erkennung der Milchsäure nicht.

b) Vorgängige Trennung der Milchsäure. Man mischt 25 ccm der Salzsäure A und der Milchsäurelösung, schüttelt mit dem gleichen Vol. Aether, trennt den Aether ab und schüttelt die wässerige Flüssigkeit nochmals mit Aether. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein trockenes Filter filtriert und abdestilliert. Der Rückstand mit wenig Wasser übergossen. Mit dieser Lösung macht man die Uffelmann'sche Reaction. Die vorgängige Isolierung der Milchsäure durch Aether findet besonders bei Magenflüssigkeiten Anwendung, wenn Eigenfärbung die direkte Erkennung der Milchsäure verhindert oder erschwert.

III. Prüfung von Magenflüssigkeit resp. Erbrochenem auf Pepsingehalt.

Man versetzt 10 bis 20 ccm der Flüssigkeit mit 10 resp. 20 Tropfen reiner, auf das 10fache Volumen verdünnter Salzsäure, setzt dann einige Fibrinflocken oder ein Scheibchen hartgekochtes Eiweiss hinzu und hält die Mischung bei 40°. Die Fibrinflocke muss sich in einer viertel bis halben Stunde bis auf geringe Reste lösen,

---

1) Siehe das Kapitel „Milch." S. 94.

das Eiweissscheibchen nach einer Stunde deutlich verkleinert sein.

IV. Abhängigkeit der Verdauung von der Quantität des Pepsin.

Man stellt eine Verdauungsflüssigkeit aus käuflichem Pepsin und Verdauungssalzsäure her. Steht Pepsin zur Verfügung, welches sich in Wasser klar oder fast klar löst, so löst man etwa 0,5 g desselben in 500 ccm Verdauungssalzsäure (hierunter ist in Folgendem stets eine Mischung von 10 ccm officineller Salzsäure mit 990 ccm Wasser [10 ccm Salzsäure auf 1 l aufgefüllt] verstanden, auf S. 108 als Salzsäurelösung A bezeichnet): steht nur in Wasser unlösliches Pepsin zu Gebot, welches übrigens trotzdem sehr wirksam sein kann, so übergiesst man 0,5 g desselben mit Wasser, rührt gut durch, filtriert und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat keine Milchzucker-Reaction mehr gibt, spritzt den Rückstand nach Durchstossung des Filters mit 100 bis 200 ccm Verdauungssalzsäure in einen Kolben, lässt 24 Stunden unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme stehen, filtriert ab und bringt mit Verdauungssalzsäure auf $^1/_2$ Liter. In 3 Reagensgläser A, B, C bringt man annähernd gleiche Quantitäten Fibrin[1]), am besten abgewogene Mengen (ca. 1 g). Zu A setzt man 10 ccm Verdauungssalzsäure, zu B 5 ccm Verdauungssalzsäure und 5 ccm Pepsinsalzsäure, zu C 10 ccm Pepsinsalzsäure und setzt die Gläser in ein Wasserbad von 40°. Das Fibrin in A quillt, löst sich aber nicht, in B und C löst es sich und zwar in C schneller, wie in B. — Wenn das angewendete Pepsin sehr wirksam ist, so kann es auch vorkommen, dass zwischen B und C kein Unterschied zu bemerken ist; alsdann wendet man stärkere Verdünnungen an.

Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man in alle Gläser Fibrin und Verdauungssalzsäure bringt, zu A nichts weiter hinzusetzt, zu B 2 Tropfen Glycerinextract einer Magenschleimhaut, zu C 4 Tropfen desselben. Nach Grützner wird die Wahrnehmung der Differenz erleichtert, wenn man mit Carmin gefärbtes Fibrin verwendet. Man lässt zum Zweck der Färbung das Fibrin in einer

1) Statt frischen Fibrins kann man hierzu auch in Glycerin aufbewahrtes anwenden, nachdem man es durch gründliches Waschen von anhängendem Glycerin befreit hat.

möglichst neutralen, durch Abdampfen von Ammoniak befreiten, etwa 1 proc. Carminlösung 24 Stunden liegen und wäscht dasselbe mit Wasser aus.

V. Einfluss von die Verdauung störenden Körpern.

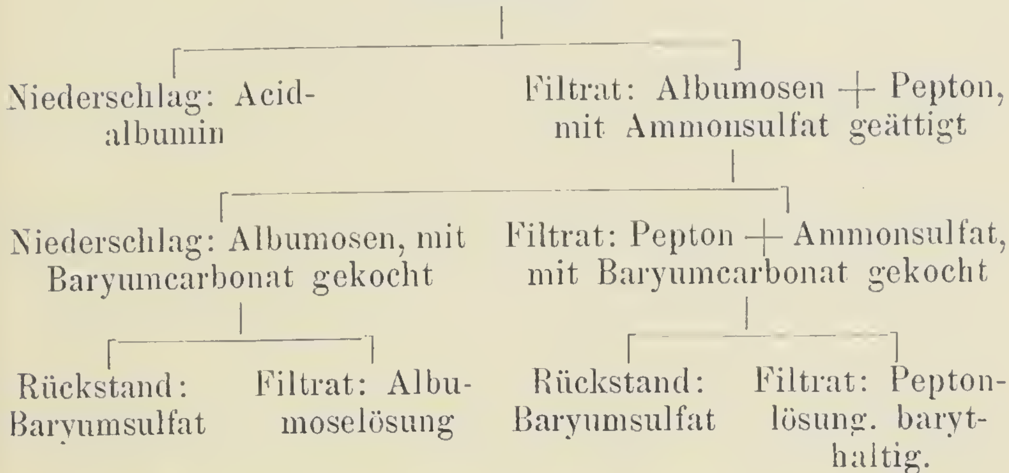
In 10 ccm Pepsinsalzsäure löst man 2,5 g Gummi arabicum durch längeres Schütteln ohne Erwärmen = A, ebenso 5 g Rohrzucker = B. Eine dritte Probe bleibt ohne Zusatz = C. In jedes dieser Gläser bringt man 1 g frisches oder in Glycerin aufbewahrtes, gut ausgewaschenes und abgepresstes Fibrin und digeriert bei 40°. In C löst sich das Fibrin schnell, langsam in B, noch langsamer in A. — Auch manche indifferente Körper, welche keine Affinität zur Salzsäure haben, vermögen die Verdauung zu verlangsamen.

VI. Vergleichung verschiedener Pepsinsorten des Handels.

Das Verfahren ist etwas verschieden, je nachdem das Pepsin in Wasser löslich ist oder nicht. Im ersten Fall wird 1 g direct in 500 ccm Verdauungssalzsäure gelöst, in letzterem wird 1 g, wie unter IV, S. 109 angegeben, von Milchzucker befreit, dann mit 500 ccm Verdauungssalzsäure in einen Kolben gespült oder auch direct ohne vorgängiges Auswaschen mit Verdauungssalzsäure übergossen, in diesem 24 Stunden bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme digeriert, dann durch ein nicht angefeuchtes Filter filtriert. In einer Anzahl von Reagensgläsern werden gleiche abgewogene Mengen von gut abgepresstem Fibrin mit je 10 ccm der Pepsinsalzsäure bei 40° digeriert und die Unterschiede in der Auflösung beobachtet. Um Zufälligkeiten auszuschliessen, muss man von jeder Pepsinsalzsäure mehrere Proben ansetzen. Man wendet zuerst je 1 g Fibrin an; ergeben sich dabei keine Unterschiede, so macht man Versuchsreihen mit $^1/_2$ und 2 g. — Statt des Fibrins können auch Eiweissscheibchen dienen. — Die genauere Ermittelung kann nur auf dem Wege der quantitativen Analyse geschehen.

VII. Darstellung der Verdauungsproducte.

250 g Fibrin mit $1^1/_2$ Liter künstlichem Magensaft 48 Stunden bei 40° digeriert, mit Natriumcarbonat neutralisiert



Als Material dient am besten gut abgepresstes, frisches Blutfibrin.

Steht nur gekochtes und dann in Chloroformwasser aufbewahrtes Fibrin zur Verfügung, so wird dieses zweckmässig vorbereitet, indem man es vorher in einer grossen Schale (emaillierten Eisenschale) mit (Leitungs-) Wasser erhitzt, welches auf 1 Liter 2—3 ccm Salzsäure enthält. Es quillt dabei auf und wird gallertig. Man benutzt die Gallerte nach dem Erkalten. Sie löst sich fast ebenso gut, wie frisches Fibrin. Die Quellung bleibt jedoch mitunter unvollständig; vermutlich dann, wenn das Fibrin vor dem Einbringen in Chloroformwasser zu anhaltend gekocht war. Auch frisches Fibrin muss unbedingt ausgekocht werden und zwar wiederholt, zuerst mit Wasser, dann mit schwach angesäuertem Wasser — nicht sowohl, um es zum Quellen zu bringen, als zum Zweck der Reinigung — wenn man beabsichtigt, die erhaltenen Verdauungsproducte zu irgend welchen Versuchen an Tieren zu benutzen. Es können sonst den Verdauungsproducten toxische Substanzen (Ptomaïne oder Gautier's Leucomaïne) beigemischt sein. Man benutzt zum Auskochen gewöhnliches Wasser, welches mit je 1 ccm Salzsäure auf 1 Liter versetzt ist.

Statt des Fibrins kann man zum Verdauungsversuche auch die Fleisch-Pressrückstände benutzen[1]), welche bei der Untersuchung der löslichen Bestandteile des

1) In diesem Falle sind jedoch die Verdauungsproducte mit Leimalbumose resp. Leimpepton verunreinigt.

Fleisches (siehe das Kapitel „Muskelfleisch“ S. 98) erhalten sind.

Als ein sehr reinliches und vorwurfsfreies Material ist auch auscoaguliertes Eieralbumin zu empfehlen. Das Albumen einer grösseren Anzahl von Eiern (etwa 20) wird sorgfältig vom Dotter getrennt, in einem Cylinder mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschlagen, mit Salzsäure genau neutralisiert, vom entstehenden Niederschlag abfiltriert (durch Papier oder auch durch Leinwand unter mehrmaligem Zurückgiessen), das klare Filtrat unter Umrühren in kochendes Wasser eingetragen, die Reaction wird ev. durch Essigsäure ganz schwach sauer gemacht. Man erhitzt bis zum wallenden Sieden. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen.

Zur Verdauung wird das Fibrin mit wenigstens dem 5 fachen künstlichen Magensaft in einer Flasche oder einem Cylinder 48—72 Stunden bei 40° digeriert. Die erforderlichen $1^1/_2$ Liter künstlicher Magensaft werden folgendermassen hergestellt. Man rührt 3 g Pepsin mit Wasser in einer Porzellanschale an, bringt die Mischung aufs Filter, filtriert ab und wäscht so lange, bis Proben des Filtrats keine Milchzuckerreaction mehr geben. Andererseits verdünnt man 15 ccm Salzsäure bis zu $1^1/_2$ Liter. Man stösst dann das Filter, auf welchem sich das Pepsin befindet, durch, spritzt das Pepsin mit wenig Wasser in einen Kolben, fügt 300 ccm der Verdauungssalzsäure hinzu, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur oder bei gelinder Wärme bis zum nächsten Tage stehen, filtriert und giesst das Filtrat zu den restierenden 1200 ccm Verdauungssalzsäure.

Bei Anwendung der Fleischrückstände von 400 g Fleisch sind etwa $2^1/_2$ Liter erforderlich, bei Anwendung des Eieralbumin aus 20 Eiern 2 Liter. Vielfach wird zur Verdauung auch Verdauungssalzsäure mit Zusatz von Glycerinextract der Magenschleimhaut (etwa 4 ccm auf 1 Liter) benutzt. — Kühne[1]) empfiehlt, den Inhalt der Labdrüsen des gut gewaschenen Magens durch Streichen mit einem Spatel auszudrücken und 10 g dieses Breies mit 1 Liter Salzsäure von 4 p. M. HCl 4 Stunden bei 40° zu digerieren (Kühne's „Normalmagensaft“). Es wird auch empfohlen, die Schleimhaut direct mit der Salzsäure von 4 p. M. auszuziehen. Bei Anwendung von Pepsinsalzsäure bilden sich vorwiegend Albumosen, nur wenig Pep-

1) Zeitschr. f. Biol., Bd. 19, S. 184.

ton, bei Anwendung des künstlichen Magensaftes aus Magenschleimhaut soll sich mehr Pepton bilden, es ist jedoch zu bemerken, dass die Wirkung der salzsauren Auszüge aus Magenschleimhaut inconstant und oft sehr mangelhaft ist. Dazu kommt, dass diese Auszüge noch schleimige, nicht näher bekannte Eiweisskörper enthalten, welche die Producte in hohem Grade verunreinigen. Zur Vermeidung derselben empfiehlt Kühne[1]) einen gereinigten, folgendermassen hergestellten Magensaft. Die abpräparierte Schleimhaut aus dem Fundus des Schweinemagens wird mit der 7fachen Quantität Verdauungssalzsäure von 0,5 pCt. HCl 6 Tage bei 40⁰ erhalten, darauf direct mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei sich ein harzige, grosse, klebende Brocken darstellender Niederschlag bildet. Derselbe wird gesammelt, die Salzlösung möglichst abgepresst, dann rasch mit Wasser abgewaschen und in Verdauungssalzsäure von 0,5 pCt. HCl, welche $^1/_4$ pCt. Thymol gelöst enthält, gelöst (das 5fache der angewendeten Magenschleimhaut), von Neuem einige Tage bei 40⁰ gehalten und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Der Niederschlag „gereinigtes Pepsin" wird zur Verdauung benutzt, indem man ihn in Verdanungssalzsäure zerteilt; man nimmt 10 Mal soviel Verdauungssalzsäure, als Schleimhaut angewendet worden war.

Hat die Digestion unter wiederholtem Umrühren bezw. Schütteln 2—3 Tage gedauert, so coliert man die Lösung durch Leinwand und neutralisiert sie in einer grossen Schale unter gelindem Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung, filtriert von dem Neutralisationsniederschlage ab. Man überzeugt sich, dass der Niederschlag im Wesentlichen aus Acidalbumin besteht (Löslichkeit in schwachen Alkalien, Ausfällbarkeit durch Mineralsäuren). Das Filtrat wird Anfangs auf freiem Feuer kochend eingedampft. Dabei scheidet sich stets noch etwas Eiweiss unlöslich aus, welches in Form von Globulin in der Verdauungslösung vorhanden zu sein scheint und von welchem man die Flüssigkeit durch Filtration befreit, ehe sie einen zu hohen Grad der Concentration angenommen hat. Die Reaction muss dabei möglichst genau neutral gehalten werden (durch Natriumcarbonat resp. verdünnte Salzsäure). Man dampft auf dem Wasserbad bis auf ungefähr 200 ccm ein[2]). Es handelt sich nun darum, die Albumosen von dem Pepton zu trennen. Dieses kann

1) Ebendaselbst, Bd. 22, S. 426 u. 428.

2) Durch Fällung einer derartigen Lösung mit Alkohol wird das käufliche Pepton (Albumosepepton) dargestellt.

durch Sättigen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Kochsalz oder durch vollkommenes Sättigen mit Ammoniumsulfat geschehen: dabei scheiden sich die Albumosen unlöslich aus, während das Pepton in Lösung bleibt. Der Vorzug des Ammoniumsulfats vor Essigsäure + Kochsalz liegt in der vollkommeneren Ausscheidung der Albumosen, jedoch bleibt auch bei Anwendung von Ammoniumsulfat häufig etwas Deuteroalbumose (Kühne) unausgefällt; der Nachteil desselben besteht darin, dass die nachträgliche Entfernung des Ammoniumsulfats weit grössere Schwierigkeiten macht, wie die des Kochsalzes.

Trennung der Albumosen vom Pepton durch Ammonsulfat.

Man bringt die eingedampfte Lösung auf 200 ccm und giesst sie auf 100 g feingeriebenes, in einer grossen Reibschale befindliches Ammoniumsulfat. Man reibt gut durch, bis kein Ammoniumsulfat mehr wahrnehmbar ist, und trennt die zähen, sich abscheidenden Klumpen von Albumosen von der Lösung durch Abgiessen. Die Lösung wird aufbewahrt, der Klumpen noch einmal mit gesättigter Lösung von Ammonsulfat durchgerieben, diese zweite Lösung fortgegossen.

Es handelt sich nun darum, den Albumose-Niederschlag von dem anhängenden und eingeschlossenen Ammoniumsulfat zu befreien. Zu dem Zweck löst man ihn in Wasser auf und kocht die ziemlich dünne Lösung anhaltend (am besten in einer emaillierten eisernen Schale) mit Baryumcarbonat unter Ersatz des Verdampfenden durch heisses Wasser. Beim Kochen mit Baryumcarbonat wird die Schwefelsäure an das Baryum gebunden, während das Ammon entweicht. Man kocht so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht und eine filtrierte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt, also alle Schwefelsäure an Baryum gebunden ist. Nunmehr wird filtriert[1]). Die so erhaltene Albumoselösung ist sehr häufig, vielleicht stets baryumhaltig, oft in beträchtlichem Grade (Erkennung durch Schwefelsäure-

1) Das Filtrat soll klar sein, jedoch schadet eine geringe Trübung nichst, falls man die Lösung noch mit Ammoniumcarbonat ausfällt, der dabei entstehende Niederschlag von Baryumcarbonat reisst die Reste von Baryumsulfat mit nieder.

zusatz zu einer Probe). Zur Entfernung des Baryum setzt man Ammoniak und Ammoniumcarbonat hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt und filtriert von dem entstandenen Baryumcarbonat, am besten nach längerem Stehen, ab. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbad auf ein geringes Volumen ein, fällt mit Alkohol von 95 pCt. oder Alkohol absolutus, wobei sich die Albumosen als zähe Klumpen abscheiden. Man lässt einige bis 24 Stunden unter starkem Alkohol stehen, am besten unter Erneuerung des Alkohols, bis die Masse hart und bröcklig geworden ist, giesst den Alkohol ab, verreibt den Rückstand in der Reibschale mit Alkohol absolutus, bringt das Ganze in ein verschliessbares Gefäss und lässt hierin einige bis 24 Stunden stehen, filtriert dann ab und wäscht mit Aether nach. Man erhält so ein feines weisses oder gelblichweisses Pulver, welches nach Kühne ein Gemisch von 4 Körpern ist: Dysalbumose, Protalbumose, Heteroalbumose und Deuteroalbumose[1]), auf deren Trennung hier nicht eingegangen werden kann. Man nennt bezw. nannte früher die ersten drei Albumosen auch „primäre Albumosen" im Gegensatz zur „Deuteroalbumose".

a) Verhalten der Albumose beim Erhitzen. — Man erhitzt eine kleine Probe 3 Stunden lang auf 130 bis 140°, lässt erkalten, übergiesst mit Wasser. Die Albumose löst sich jetzt in Wasser nur teilweise. Man filtriert, wäscht aus. Den unlöslichen Rückstand erwärmt man im Reagensglas mit schwacher Sodalösung: teilweise Lösung. Die filtrierte Lösung säuert man vorsichtig mit Salzsäure an: Niederschlag. Die Albumose wird beim Erhitzen, vermutlich unter Abgabe von Wasser, in einen eiweissartigen Körper zurückverwandelt (F. Hofmeister).

b) Man löst 5 g in 100 ccm Wasser unter Erwärmen. Die Lösung erfolgt mit geringer Trübung (Dysalbumose und event. Reste von Eiweiss). Die filtrierte Lösung dient zu folgenden Reactionen:

Reactionen der Albumose.

1. Man erhitzt eine Probe zum Sieden: die Lösung bleibt unverändert (event. nach vorübergehender

1) Nach den Untersuchungen von F. Hofmeister und seinen Schülern sind auch diese Körper zum Teil nicht einheitlicher Natur, sondern Gemische.

Trübung), auch beim Ansäuern mit Essigsäure, auch wenn man dann noch einige Tropfen Chlornatriumlösung hinzusetzt.

2. Man säuert mit Essigsäure an und setzt concentrierte Chlornatriumlösung hinzu: die Lösung trübt sich, wird beim Erwärmen aber wieder klar, beim Abkühlen trübt sie sich auf's Neue.

3. Man versetzt eine Probe mit einigen Tropfen Salpetersäure; es entsteht eine Trübung bezw. Niederschlag[1]), der sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder löst. Die Lösung färbt sich beim Stehen oder gelinden Erwärmen citronengelb; beim Uebersättigen mit Natronlauge geht diese Färbung in Orange über (Xanthoproteinreaction).

4. Man säuert die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure an und fügt dann Ferrocyankaliumlösung hinzu: starke Trübung, die sich beim Erwärmen löst (oft nicht ganz vollständig).

5. Man versetzt eine Probe mit etwa dem halben Volumen Natronlauge und fügt dann tropfenweise Kupfersulfatlösung hinzu. Das anfangs ausfallende Kupferoxydhydrat löst sich beim Umschütteln mit purpurvioletter Farbe: „Biuret-Reaction". Ein Ueberschuss von Kupfersulfat macht die Farbe der Lösung blauviolet. Diese Färbung ist uncharakteristisch, weil sie auch dem Eiweiss zukommt.

Ein Teil der Albumoselösung wird auf das 10 fache verdünnt = 0,5 pCt.

1. Biuretreaction. — Modification nach Posner. Man schichtet eine verdünnte Kupferlösung über die mit Natronlauge versetzte Albumoselösung, indem man die Kupferlösung vorsichtig an der Wand des schräg gehaltenen Reagensglases herabfliessen lässt. Die charakteristische Färbung entwickelt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten resp. von dieser ausgehend. Für dünne Lösungen empfehlenswert. Bei solchen kann man auch zweckmässig von einer ammoniakalischen oder alkalischen Kupferlösung (siehe S. 129 Anm.) Gebrauch machen.

1) Die Trübung kann ausbleiben, wenn die Lösung sehr salzarm ist. Man wiederholt dann den Versuch, setzt aber vor dem Zusatz der Salpetersäure einige Tropfen Kochsalzlösung hinzu. — Stammt die Albumose aus Fleischrückständen, so gelingt diese Reaction nicht resp. stets erst bei Zusatz von mehr Chlornatrium.

2. Proben der Lösung versetzt man mit Quecksilberchlorid, Tanninlösung, einigen Tropfen Salzsäure + Phosphorwolframsäure: unlösliche Niederschläge.

3. Eine Probe versetzt man mit einigen Tropfen Millon's Reagens und erhitzt: roter Niederschlag.

Darstellung des Peptons.

Die bei der Ausfällung der Albumosen erhaltene Lösung enthält das Pepton nebst Resten von Albumosen, namentlich Deuteroalbumose. Man löst unter Erhitzen noch 20 g Ammonsulfat oder soviel darin auf, dass die Lösung gesättigt ist und macht dabei mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat alkalisch. Nach dem Abkühlen filtriert man, erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, sättigt auf's Neue heiss mit Ammonsulfat, lässt abkühlen und filtriert nach völligem Erkalten von dem ausgeschiedenen Ammonsulfat und Albumoseresten ab. Bevor man aus dem Filtrat das Pepton darstellt, überzeugt man sich durch die Biuretreaction, ob überhaupt eine nennenswerte Quantität von Pepton darin enthalten ist. Zu dem Zweck versetzt man eine Probe mit soviel Natronlauge von 1,34 spec. Gew., dass sich Natriumsulfat auszuscheiden beginnt, dann mit Kupfersulfat. Tritt alsdann keine intensiv rote Färbung der Flüssigkeit auf, so lohnt die weitere Bearbeitung nicht. Die Darstellung des Peptons aus der Lösung geschieht genau so, wie bei der Albumose angegeben ist, durch Kochen mit Baryumcarbonat etc., zweckmässig scheidet man jedoch vor der Behandlung mit Baryumcarbonat einen Teil des Ammonsulfats durch Eindampfen und Auskrystallisieren, sowie durch Fällung mit Alkohol, in welchem sich das Pepton löst, ab. Da das Baryumcarbonat in der Regel nicht ganz frei von löslichen Salzen ist, so häufen sich diese neben dem Chlornatrium in der peptonhaltigen Flüssigkeit an; die Folge davon ist, dass das erhaltene Pepton sehr stark aschehaltig ist.

Die Reactionen stimmen mit denen der Albumose überein, jedoch bewirkt weder Essigsäure + Ferrocyankalium, noch Essigsäure + Chlornatrium, noch Salpetersäure Fällungen.

Statt durch Ammonsulfat kann man die Albumosen auch durch Chlornatrium aus der angesäuerten Lösung fällen. Zu dem Zweck

bringt man die erhaltene Lösung auf 200 ccm, setzt 10 ccm Eisessig hinzu und verreibt mit 75 g reinem Chlornatrium. Die Abtrennung geschieht ebenso, wie bei Anwendung von Ammonsulfat, man wäscht mit concentrierter Salzlösung aus. Die Entfernung des Chlornatrium geschieht durch Dialyse. Nach der Dialyse dampft man ein und fällt mit Alkohol etc. Man kann auch zur Reinigung den Niederschlag in Wasser lösen, die Lösung erhitzen, Kochsalzlösung hinzusetzen, bis die Flüssigkeit in der Hitze nicht mehr ganz klar ist, dann erkalten lassen und den so erhaltenen Niederschlag durch Dialyse reinigen. — Die Ausfällung der Albumose durch Essigsäure + NaCl ist nicht so vollständig, wie durch Ammonsulfat. Das in Lösung bleibende Pepton ist daher Albumose-haltig. — Nach S. Fränkel[1]) lassen sich Albumose und Pepton auch durch blosse Anwendung von Alkohol von einander trennen.

1) Wiener med. Blätter. 1896, No. 45 u. 46.

Kapitel IV: ***Untersuchung des Blutes.***

a) Defibriniertes Blut.

I. Alkalische Reaction des Blutes.
II. Reaction mit Guajak und Terpentinöl.
III. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.
IV. Lösung der Blutkörperchen.
V. Krystallisiertes Hämoglobin.
VI. Spectraleigenschaften des Oxyhämoglobins, Hämoglobins, Methämoglobins, Sulfohämoglobins.
VII. Kohlenoxydhämoglobin.
VIII. Alkalische Hämatinlösung. Reduciertes Hämatin.
IX. Salzsaures Hämatin.
X. Häminprobe.
XI. Hämatoporphyrin.
XII. Verhalten des Blutes beim Erhitzen.

b) Blutfibrin.

I. Verhalten zur Verdauungssalzsäure.
II. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.
III. Verhalten zu Neutralsalzen.

c) Blutserum.

I. Ausfällung des Eiweisses durch Salze.
II. Trennung der Eiweisskörper.
III. Reactionen der Eiweisskörper des Blutserums.

---

a) Defibriniertes Blut.

I. Reaction des Blutes.

Die alkalische Reaction des Blutes lässt sich nicht ohne Weiteres mit gewöhnlichem Lacmuspapier nachweisen, da sich dieses mit Blutfarbstoff resp. Blutkörperchen imbibiert. Dagegen gelingt der Nachweis sehr schön, wenn man einige Tropfen violetroter Lacmustinctur auf einer Thonplatte sich einsaugen lässt, dann auf diese Stelle einen

Tropfen Blut bringt und denselben sofort abspült. Man erhält dann einen deutlich, selbst intensiv blauen Fleck (Liebreich). Aber auch mit gewöhnlichem Lacmuspapier kann man die alkalische Reaction auf folgendem Wege nachweisen: man verreibt etwas Blut mit so viel gepulvertem Ammonsulfat in der Reibschale, dass auch nach längerem Durchreiben noch ein Teil desselben ungelöst bleibt. In diesen Brei taucht man einen nicht zu schmalen Lacmuspapierstreifen und spült ihn dann kräftig ab. — Zuntz empfiehlt aus Seidenpapier hergestelltes Lacmuspapier. Man befeuchtet dasselbe mit einer concentrierten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, bringt mit dem Glasstab einen kleinen Tropfen Blut darauf und tupft alsbald mit Fliesspapier ab.

II. Verhalten zu Guajak und Terpentinöl.

Zu etwa 8—10 ccm Wasser setzt man einige Tropfen Blut (schüttelt durch), dann etwas Guajaktinctur (frisch hergestellt durch Auflösung von etwas Guajakharz in Alkohol im Reagensglas) bis zur milchigen Trübung, endlich etwas altes Terpentinöl. Beim Durchschütteln färbt sich die Mischung intensiv blau (Oxydation des Guajakharzes; die Blutkörperchen wirken als Sauerstoffüberträger von dem ozonisierten Terpentinöl auf das Guajakharz).

III. Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zu einigen ccm Blut setzt man das mehrfache Volumen Wasserstoffsuperoxyd: starkes Aufschäumen unter Entwickelung von Sauerstoff, auch bei Anwendung von verdünntem Blut. Erhitzt man das Blut oder verdünnte Blut vorher durch Einsetzen in ein siedendes Wasserbad, kühlt völlig ab und setzt nunmehr Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so bleibt die Wirkung aus. Die Zerlegung des H_2O_2 wurde früher allgemein dem Blutfarbstoff zugeschrieben, jetzt nimmt man vielfach ein besonderes Ferment, die „Katalase“, die in den Geweben sehr verbreitet ist, als Ursache an.

IV. Auflösung der Blutkörperchen.

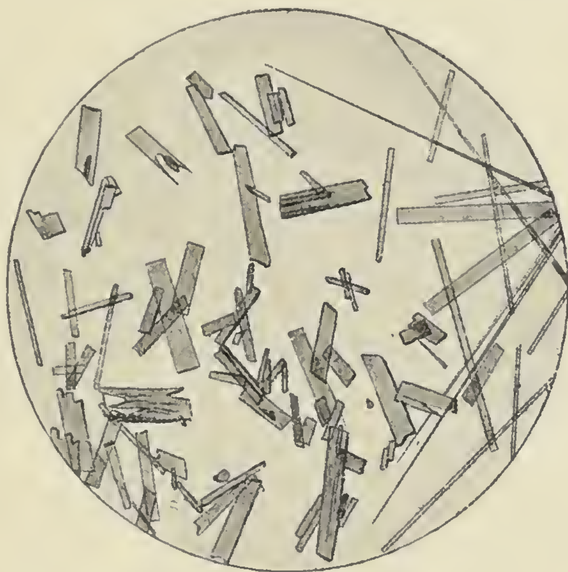
Eine Probe Blut wird im Reagensglas mit etwas Aether und etwas Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt: die Blutkörperchen lösen sich auf, das Blut wird durch-

sichtig, lackfarben. Ebenso wirkt eine Lösung von gallensauren Salzen.

V. Darstellung von krystallisiertem Oxyhämoglobin

ist nur mit einigen Blutarten (Hund, Pferd, Meerschweinchen, Ratte) leicht ausführbar, nicht mit Blut vom Menschen, Rind, Schwein, Kaninchen.

Fig. 3.



Oxyhämoglobin aus Hundeblut.

100 ccm Hundeblut werden im Kolben tüchtig mit Luft durchgeschüttelt, auf gegen 0° abgekühlt, mit 10 ccm Aether und 10 ccm Wasser geschüttelt, sodass die Blutkörperchen sich lösen und das Blut lackfarben wird (die Auflösung der Blutkörperchen ist mikroskopisch zu controllieren), dann bei 0° stehen gelassen. Die Ausscheidung von Oxyhämoglobinkrystallen erfolgt bei Hundeblut sofort oder nach einigen Stunden. Mikroskopische Untersuchung. Zur Reinigung filtriert man bei niedriger Temperatur ab, presst ab, löst in möglichst wenig Wasser bei 30°, setzt allmälig unter starkem Schütteln zur Vermeidung von Gerinnung $^1/_5$—$^1/_4$ Vol. Alkohol hinzu und lässt bei 0° stehen.

VI. Spectroskopische Untersuchung.

1. Oxyhämoglobin und reduciertes Hämoglobin. — 10 ccm Blut werden auf 100 verdünnt, filtriert, dann allmälig weiter verdünnt, bis die Lösung bei der spectroskopischen Untersuchung starke Oxyhämoglobinstreifen zeigt, zwischen D und E im Gelb und Grün des Spectrums (s. die Spectraltafel No. 1). — Man versetzt alsdann die Lösung mit wenigen Tropfen sog. Stokes'scher Lösung (Lösung von weinsaurem Eisenoxydulammon, stets frisch zu bereiten durch Auflösen eines erbsengrossen Stückchen Ferrosulfat in Wasser, Zusatz einer Messerspitze Weinsäure, Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction: grünliche klare Lösung): sie verändert sofort ihre Farbe, wird bläulich oder violet und zeigt an Stelle der beiden Streifen einen breiten Streifen von reduciertem Hämoglobin (No. 2 der Spectraltafel). Man kann die Reduction auch durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium und Stehenlassen während einiger Minuten bewirken, jedoch dauert sie länger und neben dem breiten Streifen des reducierten Hämoglobins erscheint wohl ausnahmslos noch ein schwacher und schmaler Streifen im Rot (Sulfohämoglobin oder Hämatin).

2. Methämoglobin. — Zur Bildung von Methämoglobin versetzt man eine gleiche oder etwas concentriertere Blutlösung mit einigen Tropfen concentrierter Lösung von Ferricyankalium (frisch herzustellen). Die Lösung nimmt eine bräunliche Farbe an und zeigt ein charakteristisches Spectrum (No. 3 der Spectraltafel). Besonders hervorzuheben ist an dem Spectrum die starke Absorption des Lichtes im Blau. Weiterhin versetzt man die Methämoglobinlösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium, lässt einige Minuten stehen und schüttelt dann kräftig mit Luft durch. Die Lösung zeigt jetzt wieder die Streifen des Oxyhämoglobins. Das Methämoglobin lässt sich also durch Reduction und nachfolgende Oxydation wieder in Oxyhämoglobin überführen.

3. Sulfohämoglobin. — Man leitet in die vorher gut mit Luft durchgeschüttelte Blutlösung Schwefelwasserstoff ein: Dieselbe färbt sich bräunlich, dann schmutzig-grünlich unter Bildung von Sulfohämoglobin und zeigt bei der spectroskopischen Untersuchung einen Absorptionsstreifen zwischen Gelb und Orange nahe der C-Linie (E. Harnack).

VII. Kohlenoxydhämoglobin.

In 50 ccm Blut leitet man Leuchtgas (oder Kohlenoxyd) ein, bis das Blut deutlich kirschrot gefärbt ist.

Die spectroskopische Untersuchung bei entsprechender Verdünnung einer kleinen Probe ergiebt fast genau dieselben Absorptionsstreifen, wie für das Oxyhämoglobin; sie sind nur ein wenig nach dem Violet verschoben. Auf Zusatz von Schwefelammonium oder Stokes'scher Lösung tritt jedoch keine Reduction ein, die Streifen bleiben vielmehr unverändert.

Zur Unterscheidung des Kohlenoxydhämoglobin von Oxyhämoglobin resp. zum Nachweis des ersteren neben dem letzteren (spectroskopisch ist die Erkennung des Kohlenoxydhämoglobin in Gemischen schwierig und nur bis zu einem gewissen Grade möglich) ist ausserdem eine grosse Anzahl von Reactionen angegeben, welche alle auf der grösseren Beständigkeit des Kohlenoxydhämoglobin gegenüber zersetzenden Einflüssen beruhen.

a) Probe von Katayama. Zu 10 ccm Wasser tropft man 5 Tropfen Kohlenoxydblut, setzt dann 5 Tropfen stark gelb gefärbtes (orangefarbenes) Schwefelammonium und nach leichtem Mischen 10 Tropfen Essigsäure bezw. soviel hinzu, dass die Mischung schwach sauer ist. Bei Kohlenoxydblut entsteht eine rosarote Färbung, bei genuinem Blut eine schmutzig-grau-grüne. Die Probe ist noch bei 1 T. Kohlenoxydblut auf 5 T. genuines Blut wahrnehmbar.

b) Probe von Kunkel. Kohlenoxydblut wird mit dem 4fachen Vol. Wasser gemischt. Zu einer abgemessenen Quantität der Mischung setzt man das 3fache Volumen einer 1 procent. wässerigen Tanninlösung. Gegenprobe mit genuinem Blut.

c) Probe von Rubner: Zu dem nicht verdünnten Blut setzt man das 4—5fache Volumen Bleiacetatlösung und schüttelt etwa 1 Minute lang durch.

Die Proben b) und c) werden besonders deutlich, wenn man die Mischungen in Reagensgläsern stehen lässt. Sie zeigen Kohlenoxydblut noch in beträchtlicher Verdünnung mit genuinem Blut an, mindestens in dem Verhältniss 1 : 6, auch wohl 1 : 10. Sie sind daher zum Nachweis kleiner Mengen von Kohlenoxyd im Blut besonders geeignet.

VIII. Alkalische Hämatinlösung.

Beim Erhitzen, bei Einwirkung von Alkalien und Säuren spaltet sich das Hämoglobin in coagulierendes Eiweiss und Farbstoff. Der Farbstoff ist verschieden, je nachdem reduciertes Hämoglobin unter Abschluss von Sauerstoff oder Oxyhämoglobin unter Zutritt von Sauerstoff (Luft) der Spaltung unterliegt. Im ersteren Falle bildet sich reduciertes Hämatin = Hämochromogen Hoppe-Seyler's, im letzteren Falle nur Hämatin oder dieses neben Hämochromogen. Diese Spaltung tritt natürlich nicht nur in Hämoglobinlösung ein, sondern auch im Blut selbst.

Zur Demonstration des Hämatins versetzt man 8—10 ccm verdünntes Blut (1 : 5) im Reagensglas mit etwa 1 ccm Natronlauge und erhitzt: die anfangs fast kirschrothe Lösung wird braungrün. Bei der spectroskopischen Untersuchung zeigt sich das Spectrum ganz absorbiert bis auf einen Teil des Rots. Das Spectrum bei weiterer Verdünnung ist wenig charakteristisch; bei passender Concentration ein breiter, schlecht begrenzter Absorptionsstreifen in Orange zwischen C und D.

Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Schwefelammonium oder Stokes'scher Lösung verschwindet dieser Absorptionsstreifen und es treten die beiden, durch gute Begrenzung und intensive Absorption ausgezeichneten Streifen des reducierten Hämatins oder Hämochromogens (No. 5 der Spectraltafel) auf. Dieselben haben annähernd dieselbe Lage, wie die des Oxyhämoglobins, liegen jedoch mehr nach Violet. Der nach dem Rot hin liegende Streifen ist schmaler und besser begrenzt, der nach dem Violet liegende ist breiter, weniger intensiv und nicht so gut begrenzt.

IX. Hämin (Salzsaures Hämatin) $C_{32}H_{31}ClN_4FeO_4$ oder $C_{34}H_{36}N_4FeClO_5$.

Kleine Quantitäten Hämin erhält man am einfachsten auf folgendem Wege: 75 ccm Eisessig werden im Kolben auf dem Wasserbad erhitzt, dann ganz allmälig 25 ccm Blut unter fortdauerndem Schütteln eingetragen, noch ca. $^1/_2$ Stunde erhitzt, dann in ein Becherglas gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Am Boden des Glases finden sich die Häminkrystalle als intensiv schwarzblaue,

aus glitzernden Kryställchen bestehende Schicht abgeschieden (mikroskopische Untersuchung). Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgehebert, dann einmal mit Eisessig, dann mit Essigsäure und Wasser gewaschen, abfiltriert. Aus dem Hämin erhält man das Hämatin $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, Fällung mit verdünnter Salzsäure, Filtrieren, Auswaschen. Da die Quantität des so erhaltenen Hämatins nur gering ist und dasselbe am Filter festhaftet, so tut man gut, es durch Aufgiessen

Fig. 4.



Salzsaures Hämatin. Häminkrystalle.

von Ammoniak auf das Filter zu lösen und die Lösung auf dem Wasserbad einzudampfen. Das Hämatin hinterlässt beim Glühen rot gefärbtes Eisenoxyd (12,6 pCt.).

X. Häminprobe.

Die Bildung von salzsaurem Hämatin ist ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für Blutflecke. Etwas an der Luft eingetrocknetes, nicht erhitztes Blut wird in einer kleinen Reibschale mit einer Spur Kochsalz verrieben, dann in einem trockenen Reagensglas mit Eisessig gekocht, die erhaltene Lösung in einem Uhrglas auf einem nicht ganz kochenden Wasserbad eingetrocknet. Die Probe lässt sich auch auf dem Objectträger ausführen. Man zerdrückt etwas eingetrocknetes Blut mit dem Messer, reibt etwas Kochsalz unter, bedeckt mit einem Deckglas, lässt unter dieses etwas Eisessig fliessen, erhitzt über einer ganz

kleinen leuchtenden Flamme, höchstens bis zum einmaligen Aufkochen, lässt eventuell noch etwas Eisessig vom Rande her zufliessen, untersucht das Präparat nach dem Erkalten mikroskopisch; falls sich keine Häminkrystalle finden, wiederholt man die Untersuchung nach längerem Liegenlassen. Zweckmässig kann man auch einen Tropfen Blut auf Leinwand eintrocknen lassen, dann das ausgeschnittene Stückchen Leinwand mit Eisessig kochen u. s. w.

XI. Hämatoporphyrin.

Hämatoporphyrin, nach Nencki und Sieber $C_{16}H_{18}N_2O_3$, bildet sich aus dem Hämatin beim Erwärmen der Lösung des Hämins in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig nach der Gleichung: $C_{32}H_{32}N_4FeO_4 + 2HBr + 2H_2O = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + H_2$. Das Anhydrid $C_{32}H_{34}N_4O_5$ entsteht durch Einwirkung concentrierter Schwefelsäure auf Hämatin oder Hämoglobin. 8—10 ccm concentrierter Schwefelsäure versetzt man tropfenweise unter Umschütteln mit 5 Tropfen Blut. Die erhaltene, völlig klare, rotviolette Lösung zeigt bei der spectroskopischen Untersuchung zwei sehr schöne und charakteristische Absorptionsstreifen (No. 6 der Spectraltafel), welche einige Aehnlichkeit mit denen des Oxyhämoglobins haben, jedoch mehr nach dem roten Teil des Spectrums zu liegen: einen schmalen im Orange und einen breiten im Gelb und Grün gelegenen. Der breite Streifen ist dadurch besonders charakterisiert, dass er aus zwei Teilen besteht, einem wenig intensiven, dem schmalen Streifen zugekehrten Teil und einem tiefschwarzen an der anderen Seite: häufig zeigt der wenig intensive Teil des breiten Streifens einen Rand nach Rot hin, der sich durch stärkere Absorption auszeichnet, so dass man dann auch von drei Absorptionsstreifen im Spectrum sprechen kann.

XII. Coagulation des Blutes durch Erhitzen.

Verdünntes Blut zum Sieden erhitzt, filtriert

Farbloses Filtrat. Nachweis von Zucker und Salzen.	Coagulum, durch Hämatin braungefärbt.

Für jede Untersuchung des Blutes auf irgendwelche in ihm gelöste Substanzen ist die Ausfällung der Eiweiss-

körper eine nicht zu umgehende vorbereitende Operation. Dieselbe wird bewirkt entweder durch Eingiessen des Blutes in das 4 fache Vol. Alkohol. absolut. oder durch Erhitzen zum Sieden. —

Man erhitzt ein Gemisch von 30 bis 50 ccm Blut mit dem 6 fachen bis 8 fachen Volumen Wasser auf freiem Feuer oder erst auf dem Wasserbad, dann auf freiem Feuer unter starkem Umrühren zum wallenden Sieden und sorgt durch äusserst vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure dafür, dass die Reaction neutral oder minimal sauer ist, filtriert. Das Filtrat muss klar und wasserhell sein, doch gelingt dieses vollkommen nur bei frischem Blut. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, dann in zwei Hälften geteilt, der eine Teil dient zur Anstellung der Trommer'schen Probe mit etwas alkalischer Kupferlösung[1]), der andere wird auf dem Wasserbad weiter eingedampft, ein Tropfen auf dem Objectträger der Verdunstung überlassen, mikroskopisch untersucht: Kochsalzkrystalle. Der Rest zur Trockne gedampft und geglüht: Salze, namentlich Chlornatrium. Nachweis der Chloride mit Silberlösung, der Phosphate mit molybdänsaurem Ammon. Der Zuckernachweis misslingt nicht selten bei Anwendung von käuflichem Blut.

Das erhaltene braungefärbte Coagulum wird ausgewaschen, gut abgepresst, in der Reibschale mit 100 ccm Alkohol absolut. verrieben, dann 3—5 ccm concentrierte Schwefelsäure allmählich zugetropft, weiter zerrieben, dann die Mischung in einen Kolben gebracht, auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhält eine braungefärbte Lösung und einen mehr oder weniger vollständig entfärbten Rückstand von coaguliertem Albumin. Man filtriert und untersucht die Lösung spectroskopisch (No. 4 der Spectraltafel). Besonders charakteristisch ist der Streifen im Rot, dicht an der Linie C. Man erhitzt die Lösung nach Zusatz von Zinnfolie (Stanniol) und etwas Salzsäure im Kolben auf dem Wasserbad. Die Lösung nimmt gelbrote Farbe an, die spectroskopische Untersuchung ergibt einen starken, jedoch meistens ziemlich schlecht begrenzten Streifen zwischen Grün und Blau, welcher dem Streifen

---

[1]) Kupfersulfatlösung mit Natronlauge versetzt, das ausgefallene Kupferhydroxyd durch Zusatz von Kaliumnatriumtartrat in Lösung gebracht. Die Lösung muss dunkelblau und klar sein, ev. ist noch etwas Natronlauge hinzuzusetzen.

des Urobilins ähnlich ist, mitunter jedoch auch nur eine diffuse Verdunkelung in der angegebenen Region des Spectrums. Ein gleicher Farbstoff (reduciertes Haematoporphyrin?) scheint mitunter im Harn vorzukommen, wenigstens zeigen manche Harne ähnliche Absorptionserscheinungen.

b) Blutfibrin.

I. Verhalten zu Verdauungssalzsäure.

Man übergiesst einige Flocken frisches oder in Glycerin aufbewahrtes und gut ausgewaschenes Fibrin mit Verdauungssalzsäure (1 ccm officinelle Salzsäure auf 100 Wasser). Das Fibrin quillt allmählich, löst sich bei längerer Digestion bei 40° unter Bildung von Acidalbumin. Dasselbe scheidet sich beim Neutralisieren der Lösung mit Natriumcarbonat aus.

II. Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd.

Einige Flocken übergiesst man mit Wasserstoffsuperoxyd: Sauerstoffentwicklung. Gegenprobe mit gekochtem Fibrin: keine Sauerstoffentwicklung. Die Einwirkung des Fibrins auf Wasserstoffsuperoxyd hängt vermutlich von dem Gehalt des Fibrins an Leukocyten ab.

III. Verhalten zu Salzen.

In einer Lösung von Kalisalpeter quillt frisches Fibrin auf und löst sich allmählich mehr oder weniger vollständig.

c) Blutserum.

Das Blutserum, sowie die serösen Flüssigkeiten enthalten einen in Wasser löslichen Eiweisskörper, das Serumalbumin, und einen in Wasser unlöslichen, durch den Salzgehalt und die alkalische Reaction des Serums in Lösung gehaltenen, das Serumglobulin oder Globulin[1]).

---

1) Das Serumglobulin ist nicht einheitlicher Natur, ferner enthält das Serum noch fibrinoplastische Substanz, doch kann hierauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

I. Ausfällung der Eiweisskörper durch Salze.

20 ccm Blutserum verreibt man in der Reibschale mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfat (ca. 15 g) längere Zeit bezw. wiederholt, so dass die Flüssigkeit mit Sicherheit mit Ammoniumsulfat gesättigt ist: hierdurch wird sämtliches Eiweiss ausgefällt. Man filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter. Das Filtrat ist vollkommen eiweissfrei: zum Sieden erhitzt und mit Essigsäure versetzt bleibt es klar.

II. Trennung von Serumalbumin und =Globulin.

50—100 ccm Blutserum (oder seröses Transsudat) versetzt man mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammonsulfat, filtriert, wäscht mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung nach. Im Filtrat befindet sich das Serumalbumin (Erhitzen zum Sieden), der Niederschlag besteht aus -Globulin. Er löst sich, wenn man ihn in Wasser bringt, vermöge des ihm anhaftenden Ammonsulfats: die Lösung zeigt Coagulation beim Erhitzen. — Zur Reindarstellung des Serumalbumins und -Globulins ist dieses Verfahren nicht geeignet, da sich die anhängenden Salze nur durch Dialyse abtrennen lassen, Ammoniumsulfat aber sehr schwer vollständig durch Dialyse zu entfernen ist. Man muss für diesen Zweck das Blut mit gepulvertem Magnesiumsulfat in Substanz sättigen und den Niederschlag mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung auswaschen.

Beide Methoden werden in der Regel als gleichwertig angesehen, sie sind es indessen nicht ganz: die Quantität des bei Anwendung von Ammonsulfatlösung erhaltenen Niederschlages ist grösser, wie die Quantität des durch Magnesiumsulfat in Substanz hervorgebrachten Niederschlages. — Auch der durch Magnesiumsulfat erhaltene Niederschlag löst sich in Wasser vermöge des ihm anhaftenden Magnesiumsulfates. Unterwirft man die Lösung der Dialyse, so scheidet sich Globulin unlöslich aus[1]). Dasselbe wird mit Wasser gewaschen.

1) Die Quantität des unlöslich ausgeschiedenen Globulins ist stets gering: nach neueren Untersuchungen (Freund, Marcus: Zeitschrift f. physiol. Chem. Bd. 28. S. 559) liegt die Ursache hiervon darin, dass das Globulin zum grossen Teil wasserlöslich ist.

In Wasser suspendiert löst es sich bei Zusatz einer Spur verdünnter Natronlauge, scheidet sich bei genauem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure wieder aus. War die Quantität des angewendeten Natron im Verhältnis zum Globulin zu gross, so scheidet es sich beim Neutralisieren nicht wieder aus, weil es durch das entstehende Chlornatrium in Lösung gehalten wird.

III. Gemeinsame Reactionen des Serumalbumin und Serumglobulin (Eiweissreactionen).

Zu allen Reactionen dient ein auf $^1/_5$ verdünntes Blutserum[1]) (20 ccm Blutserum mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt).

1. Eine Probe zum Sieden erhitzt verändert sich nur wenig, sie wird etwas opak und bei auffallendem Licht weisslich, bleibt jedoch bei durchfallendem Licht durchsichtig und namentlich tritt flockige Gerinnung nicht ein, diese erfolgt jedoch sofort, sobald man die Flüssigkeit durch ganz vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure neutralisiert; ein geringer Ueberschuss von Essigsäure löst den Niederschlag wieder auf. Die Lösung wird beim Erwärmen ganz klar, auf Zusatz einiger Tropfen concentrierter Kochsalzlösung fällt Eiweiss flockig aus.

2. Eine Probe versetzt man im Reagensglas mit etwa dem halben Volumen concentrierter Kochsalzlösung und teilt sie in 2 annähernd gleiche Teile. Die eine Hälfte erhitzt man für sich zum Sieden: es tritt flockige Gerinnung ein, die andere Hälfte versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction: sie trübt sich etwas schon in der Kälte, gibt beim Erhitzen flockige Ausscheidung. Je grösser der Salzgehalt der Eiweisslösung, desto mehr ist der Eintritt der Gerinnung beim Erhitzen unabhängig von der Reaction der Flüssigkeit; je geringer der Salzgehalt, desto mehr muss sich die Reaction der neutralen resp. ganz schwach sauren nähern, damit beim Erhitzen Gerinnung eintritt.

3. Eine Probe versetzt man mit Salpetersäure: es entsteht ein anfangs beim Umschütteln verschwindender,

1) Eventuell auch entsprechend verdünntes pathologisches Transsudat (Ascitesflüssigkeit).

dann bei vermehrtem Salpetersäurezusatz bleibender Niederschlag, der sich beim Erhitzen nicht löst, jedoch gelb färbt unter Bildung von sogenanntem Xanthoprotein.

4. Versetzt man eine Probe mit Eisessig und erhitzt, so bildet sich Acidalbumin (Acidalbuminat), kühlt man dann ab, so gibt die Lösung beim Zusatz von Natronlauge (und zwar schon in einem Zeitpunkt, in welchem die Reaction noch sauer ist), einen Niederschlag von Albuminat, der in einem Ueberschuss von Natronlauge wieder löslich ist unter Bildung von Alkali-Albuminat.

5. Eine Probe mit $^1/_2$ Volumen Natronlauge erhitzt: es bildet sich Alkalialbuminat, dann abgekühlt: neutralisiert man jetzt mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so scheidet sich gleichfalls Albuminat aus, das im Ueberschuss beim Erhitzen teilweise löslich ist.

6. Versetzt man eine Probe mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein bläulich-weisser Niederschlag von Kupferalbuminat (die Salze der anderen schweren Metalle geben gleichfalls in der Regel Niederschläge), der sich bei Zusatz von Natronlauge zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst.

7. Zusatz von Quecksilberchlorid: dicker, weisser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dagegen löslich in concentrierter Kochsalzlösung.

8. Versetzt man eine Probe mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zur bleibenden Fällung, dann mit dem gleichen Volumen Alkohol absolut., so löst sich der Niederschlag grösstenteils wieder auf (Unterschied von Eieralbumin).

9. Setzt man zu einer Probe starke Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit, sobald das Volumen der Salpetersäure die Hälfte des Volumens der Eiweisslösung beträgt (Unterschied von Eieralbumin).

10. Beim Durchschütteln einer Probe mit dem gleichen Volumen Aether tritt keine oder nur sehr unbedeutende Gerinnung ein (Unterschied von Eieralbumin).

11. Erhitzt man eine Probe nach dem Zusatz des halben Volumens Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und einigen (3) Tropfen Lösung von neutralem Bleiacetat, so bräunt resp. schwärzt sie sich (Unterschied von Eieralbumin, bei dem die Schwärzung weit stärker ist).

säuert man die Probe jetzt mit Salzsäure an, so erhält man bald eine gleichmässig getrübte graugelbe Flüssigkeit (Unterschied von Eieralbumin). Die Reaction beruht auf der Abspaltung von Schwefel und Bildung von Schwefelblei.

Weiterhin verdünnt man die angewendete Eiweisslösung auf $^1/_{10}$ (10 ccm auf 100 aufgefüllt).

Reactionen der Lösung mit sehr geringem Eiweissgehalt.

1. Erhitzen zum Sieden: keine Veränderung. Dann Zusatz von Salpetersäure und nochmaliges Erhitzen: Ausscheidung von coaguliertem Albumin.

2. Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium: Trübung, dann flockiger Niederschlag.

3. Ansäuern mit Salzsäure, dann Phosphorwolframsäure: reichlicher gelatinöser Niederschlag.

4. Ebenso Fällung mit Tanninlösung und

5. mit Quecksilberchlorid (löslich in Chlornatriumlösung).

6. Zusatz von etwas Millon'schem Reagens, Erhitzen zum Sieden: Coagulum, das sich allmälig rötlich bis ziegelrot färbt. Die Reaction hängt von der Tyrosingruppe im Eiweiss ab und kommt in gleicher Weise allen Benzolderivaten zu, welche ein OH an Stelle eines H im Benzolkern enthalten.

Die Reactionen des coagulierten Albumins siehe im Kapitel „Milch“, S. 82.

Kapitel V: Pathologische Transsudate und Exsudate, Cystenflüssigkeiten.

I. Untersuchung auf Eiweiss.

Vergl. hierüber das Kapitel „Blut“, S. 132. Man beachte, dass bei eiweissarmen Transsudaten von stark alkalischer Reaction jede Gerinnung beim Erhitzen ausbleiben kann. Der Zusatz von Essigsäure nach dem Erhitzen muss bei solchen mit grosser Vorsicht geschehen, zweckmässig setzt man, wenn kein Niederschlag entsteht, 1—2 ccm concentrierte Kochsalzlösung hinzu.

II. Durch Essigsäure fällbare Eiweisskörper[1]).

Eine nicht zu kleine Quantität — etwa 100 ccm — der event. durch Filtrieren geklärten Flüssigkeit versetzt man mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction; entsteht dadurch ein im Ueberschuss unlöslicher Niederschlag, so enthält die Flüssigkeit Mucin oder Nucleoalbumin bezw. Nucleoproteid. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, verreibt dann den feuchten Niederschlag in der Reibschale mit Wasser unter Zusatz von etwas

---

1) Falls entsprechende pathologische Flüssigkeiten nicht zur Verfügung stehen, stelle man einen Auszug aus Kalbsthymus her (1 T. Thymus, feingehackt, mit 10 T. Wasser ca. 24 Stunden kalt gestellt unter zeitweisem Schütteln, Filtrieren, bezw. Colieren) und mische diesen mit dem gleichen Vol. Blutserum oder Ascitesflüssigkeit.

Natriumcarbonatlösung; erfolgt die Lösung hierin nicht, so setzt man eine kleine Quantität Natronlauge hinzu. Man filtriert, fällt wieder mit Essigsäure aus und wäscht den Niederschlag mit Wasser.

Zur Unterscheidung von Mucin und Nucleoalbumin dient 1: das Verhalten des Niederschlages beim Erhitzen mit Salzsäure. Mucin bildet eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducierende Substanz (siehe S. 142). Nucleoalbumin nicht: 2. Nucleoalbumin ist phosphorhaltig, Mucin nicht. Der Nachweis des Phosphorgehalts geschieht durch Schmelzen der Substanz mit Soda + Salpeter, wobei der Phosphor in phosphorsaures Alkali übergeht. Ein Gehalt der Schmelze an Phosphorsäure ist jedoch nur dann als beweisend für Phosphor anzusehen, wenn der Niederschlag frei ist von Phosphaten, namentlich Calciumphosphat und Magnesiumphosphat und von dem sehr verbreiteten phosphorhaltigen Lecithin.

Die Auflösung des Niederschlages in Alkalilösung und Wiederausfällung durch Säuren hat den Zweck, die Phosphate möglichst zu entfernen.

ad 1. Man schüttelt die Hälfte des feuchten Niederschlages mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Salzsäure (etwa 25 ccm oder etwas mehr) und erhitzt im Kölbchen auf dem Drahtnetz zum Sieden oder auch einen Theil der Mischung im Reagensglas. Man erhält etwa 10 Minuten in gelindem Sieden, lässt abkühlen, alkalisiert eine Probe, ohne zu filtrieren, mit Natronlauge, setzt dann ein wenig Kupfersulfatlösung hinzu (nicht zu viel!), schüttelt gut durch und erhitzt zum Sieden, kühlt die Probe durch Einsetzen des Reagensglases in Wasser ab: bei Gegenwart von Mucin findet sich rotes Kupferoxydul ausgeschieden.

ad 2. Die zweite Hälfte verreibt man in der Reibschale mit Alkohol absolutus, bringt die Mischung in einen Kolben und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden, filtriert, wäscht mit etwas Alkohol nach. Den alkoholfeuchten Niederschlag presst man ab, bringt ihn in einen trockenen Kolben, übergiesst ihn mit Aether — oder besser: man verreibt in der Reibschale mit Aether und bringt die Mischung dann in den Kolben — schüttelt kräftig durch und lässt längere Zeit stehen, filtriert dann und wäscht mit Aether nach. Den durch Verdunstenlassen des Aethers getrockneten Niederschlag — jedoch nicht über 0,3, höchstens 0,5 g — verreibt man mit dem 30fachen Gewicht einer Mischung von Kaliumnitrat (3 T.) und Natrium-

carbonat (1 T.) und schmilzt die Mischung (vergl. den Nachweis von Phosphor im Casein in dem Kapitel „Milch“, S. 86).

Die Gegenwart von Phosphorsäure in der Schmelze beweist, dass es sich um Nucleoalbumin handelt. Zweckmässig alkalisiert man einen Teil der salpetersauren Lösung der Schmelze mit Ammoniak: es darf keine Trübung durch Calciumphosphat und keine krystallinische Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat eintreten. Da die völlige Entfernung des Calciumphosphats aber nur schwierig gelingt, so ist auf eine spurweise eintretende Phosphorsäure-Reaction in der Schmelze kein Wert zu legen. Dieselbe kann ausser von Calciumphosphat auch von Spuren noch anhängenden Lecithins herrühren. Will man in letzterer Beziehung ganz sicher gehen, so empfiehlt es sich, das zur Schmelzung bestimmte Präparat vor der Schmelzung noch einmal mit heissem Alkohol absolutus zu behandeln, den Alkoholauszug einzudampfen und den Rückstand mit Soda + Salpeter zu schmelzen. In dieser Schmelze darf keine Phosphorsäure enthalten sein[1]).

III. Untersuchung auf Serumalbumin und Globulin

geschieht nach den beim Blutserum angegebenen Methoden.

IV. Untersuchung auf Harnstoff.

100 ccm der Flüssigkeit werden mit Essigsäure genau neutralisiert, dann in 400 ccm 95 proc. oder absoluten Alkohol eingegossen, gut durchgeschüttelt resp. -gerührt und nach mehrstündigem bis 24stündigem Stehen abfiltriert, das Coagulum nachgewaschen, der Auszug bei gelinder Wärme auf dem Wasserbad verdampft, der beim Verdampfen gebliebene Rückstand mit Alkohol absolutus aufgenommen, filtriert und verdunstet, der Rückstand nochmals mit Alkohol absolutus übergossen. Löst sich der-

1) Ueber den Nachweis der Xanthinbasen und Pentosegruppe, die mindestens in sehr vielen Nucleoalbuminen vorhanden ist, vgl. das Kapitel „Pankreas“. Nucleoalbumine dieser Art führen die specielle Benennung Nucleoproteïde. In manchen Exsudaten findet sich ein durch Essigsäure fällbarer Eiweisskörper, der weder Mucin noch Nucleoalbumin ist: Serosin Umber's. Derselbe ist nahe verwandt oder identisch mit dem Synovin des Vf's in der Synovia.

selbe jetzt klar darin auf, so wird die alkoholische Lösung direct wieder eingedampft, im anderen Falle wird die Behandlung mit Alkohol absolutus so lange wiederholt, bis sich der Rückstand klar in Alkohol absolutus löst. Der durch Verdunsten erhaltene Rückstand wird nach gutem Abkühlen mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Meistens tritt beim Zusatz von Salpetersäure zunächst nur eine durch Fettsäuren verursachte Trübung auf, welche von den wohl nie ganz fehlenden Seifen herrührt; allmälig scheidet sich salpetersaurer Harnstoff krystallinisch aus.

Den ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoff prüft man durch mikroskopische Untersuchung (vergl. die Abbildung im Kapitel „Harn"), filtriert durch ein aschefreies Filter, wäscht mit wenig kalter Salpetersäure nach, lässt an der Luft trocknen (Ausbreiten des Filters auf eine Unterlage von Filtrierpapier) und entfernt beigemischte Fettsäuren durch Waschen mit Aether (hat man das Filter, über Schwefelsäure getrocknet, gewogen, so kann man auch die Quantität des Harnstoffs feststellen). Eine Probe des erhaltenen salpetersauren Harnstoffs erhitzt man auf dem Platinblech: stürmische Zersetzung resp. Verpuffung. Es darf dabei kein Rückstand bleiben, der übrigens, weil geschmolzen, oft schwer zu sehen ist. Ist die Reaktion desselben (1 Tropfen Wasser) alkalisch, so war Natriumnitrat beigemischt. Falls die Quantität des salpetersauren Harnstoffs hierzu ausreicht, führt man den Rest in Harnstoff über (siehe das Kapitel: „Harn") und prüft denselben durch Reactionen.

Der Harnstoffgehalt der pathologischen Transsudate und Exsudate ist sehr gering: findet man ihn irgend erheblich, so spricht dieses im gegebenen Fall für einen directen Zusammenhang der Flüssigkeit mit den Nieren oder Harnwegen.

Gelingt der Nachweis des Harnstoffs auf diesem Wege nicht, was namentlich dann vorkommt, wenn die betreffende Flüssigkeit nicht mehr ganz frisch ist, so versetzt man zur Einübung der Methode 100 ccm mit 0.1—0.2 g Harnstoff (vorher in Wasser gelöst).

Unter Umständen, namentlich wenn es sich um Organe (bei Retention von Harnbestandteilen) handelt, kann dem salpetersauren Harnstoff salpetersaures Hypoxanthin $C_5H_4N_4O \cdot HNO_3 + H_2O$ beigemischt sein: man erkennt diese Beimischung leicht durch Auflösen

des ev. gewogenen salpetersauren Harnstoffs in Wasser, Zusatz von NH_3 und $AgNO_3$: Niederschlag von $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$. Man kann diesen Niederschlag abfiltrieren, auswaschen, glühen und erhält so das dem Hypoxanthin entsprechende Silber, aus welchem behufs Correctur der Harnstoffzahl das salpetersaure Hypoxanthin zu berechnen ist. 216 T. Silber entsprechen 217 T. salpetersaurem Hypoxanthin.

V. Untersuchung auf Zucker.

Man verfährt zunächst ebenso wie zur Untersuchung auf Harnstoff oder man coaguliert 50—100 ccm (falls die Flüssigkeit irgend eiweissreich ist, mit dem gleichen bis mehrfachen Volumen Wasser verdünnt) unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure aus, filtriert und dampft ein, indem man darauf achtet, dass die Reaction stets schwach sauer ist, event. einige Tropfen Essigsäure. Mit der erhaltenen, etwa 15 ccm betragenden, event. nochmals filtrierten Lösung stellt man die α-Naphthol-Probe, die Trommer'sche Probe und event. die Gährungsprobe an (vergl. hierüber das Kapitel „Harn", Abschnitt: Nachweis von Zucker). Zum positiven Ausfall der Gährungsprobe sind meistens mehr als 100 ccm Flüssigkeit erforderlich.

VI. Nachweis von Pseudomucin (Paralbumin) in Cystenflüssigkeit.

1. Eine kleine Quantität — ca. 25 ccm — der Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung, erhitzt zum Sieden und lässt stark verdünnte Schwefelsäure (Zehntelnormalschwefelsäure) zutropfen, bis der Farbenumschlag nach Gelb hin anzeigt, dass die Flüssigkeit schwach saure Reaction angenommen hat. Man erhitzt nochmals zum Sieden und filtriert: bei Gegenwart von Paralbumin ist das Filtrat trüb.

2. Man entfernt das Eiweiss durch Erhitzen unter Essigsäurezusatz, filtriert, dampft das Filtrat stark ein und fällt mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol aus, löst in Wasser. Eine Probe prüft man auf etwa vorhandenes Mucin durch Essigsäurezusatz, fällt es, wenn vorhanden, aus und filtriert. Das Filtrat resp. die Lösung des Alkoholniederschlages direct versetzt man mit soviel Salzsäure,

dass der Gehalt daran 2—3 pCt. HCl wird, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit stark braun gefärbt ist. Bei Gegenwart von Pseudomucin gibt die Flüssigkeit positive Trommer'sche Probe. — Eine Complication kann durch die gleichzeitige Gegenwart von Glycogen entstehen. Man erkennt dasselbe durch Behandlung eines Teils des Alkoholniederschlages mit Wasser und Speichel und Anstellung der Zuckerreaction. Ist solches gefunden, so behandelt man die ganze Quantität mit Speichel und fällt wiederum mit Alkohol etc. (Hammarsten).

Kapitel VI: Speichel und Speichelverdauung.

I. Verhalten des Speichels zu Reagentien[1].

1. Bei Zusatz von Essigsäure: Trübung, welche sich in überschüssiger Essigsäure nicht löst (in Folge des Gehaltes an Mucin).

2. Zusatz von Salpetersäure: flockige Trübung, beim Erhitzen Gelbfärbung; bei Alkalisieren mit Natronlauge wird die Gelbfärbung intensiv, resp. sie geht in Orange über. Die Reaction beruht auf dem Gehalt an Mucin (und Eiweiss?).

3. Eine Probe Speichel wird mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Millon'schem Reagens durchgeschüttelt: weisslicher Niederschlag, der beim Kochen allmälig rot wird (Gehalt an Mucin).

4. Zusatz von Natronlauge und äusserst wenig alkalische Kupferlösung (siehe S. 129): Violetfärbung in Folge des Gehaltes an Mucin.

II. Nachweis von Mucin.

20 ccm Speichel werden in 100 ccm Alkohol absolutus im Kolben eingegossen, gut durchgeschüttelt. Der ausgeschiedene weisse, flockige Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol, dann einmal mit Aether gewaschen, das Filter auf 24 Stunden in den Exsiccator gebracht.

1. Eine Probe der kreidig-weissen Substanz wird mit Wasser übergossen: sie quillt glasig auf, ohne sich zu lösen, bei Zusatz von einem Tropfen Natronlauge tritt allmälig Lösung ein. Die Lösung gibt mit Natronlauge und wenig alkalischer Kupferlösung Biuret-Reaction.

---

1) In kleinen Proben anzustellen.

2. Der grössere Teil der erhaltenen Substanz wird einige Minuten im Reagensglas mit verdünnter Salzsäure (1 T. Salzsäure, 2—3 T. Wasser) gekocht, abgekühlt, dann mit Natronlauge alkalisiert und mit wenig Kupfersulfatlösung versetzt, zum Sieden erhitzt: Ausscheidung von Kupferoxydul, die namentlich gut sichtbar wird, wenn man das Reagensglas in Wasser abkühlt. Der beim Kochen von Mucin mit Salzsäure abgespaltene, Kupferoxyd reducierende, Körper ist nicht Zucker, sondern Glucosamin $C_6H_{11}O_5NH_2$ (Fr. Müller).

III. Nachweis von Rhodankalium.

Eine Probe wird mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, dann mit wenigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung und durchgeschüttelt: Rotfärbung in Folge der Bildung von löslichem Eisenrhodanid $Fe(CNS)_3$.

IV. Nachweis von Ptyalin.

1 g Amylum wird mit 100 ccm Wasser verkleistert (das nähere Verfahren siehe bei dem Kapitel „Pankreas“).

1. Nach dem Erkalten auf 40° setzt man zu etwa 10 ccm Amylumkleister ca. 1 ccm Speichel, schüttelt tüchtig durch. Die Mischung klärt sich nach wenigen Augenblicken und wird dünnflüssig. Einen Teil der erhaltenen Lösung versetzt man mit einem Tropfen Jod-Jodkaliumlösung: keine Blaufärbung, sondern entweder Rotfärbung (Gehalt an Erythrodextrin), oder einfache Gelbfärbung durch Jod. Mit der anderen Hälfte der Lösung stellt man die Trommer'sche Zuckerprobe an. — Zur Controlle wird derselbe Versuch mit gekochtem Speichel angestellt: die Flüssigkeit klärt sich nicht, das Amylum bleibt unverändert.

2. Man wiederholt den Versuch, digeriert jedoch eine Stunde bei 40°, schüttelt dann die erhaltene Lösung mit etwas Hefe durch und füllt ein Gährungsröhrchen damit, lässt bei ca. 35° stehen: der bei der Speichelverdauung gebildete Zucker (Maltose) ist gährungsfähig.

Einfluss von Säuren auf die Fermentation.

a) 10 ccm Amylumkleister, 1 ccm Verdauungssalzsäure (10 ccm Salzsäure auf 1 l aufgefüllt = 0,28 pCt. HCl), gut durchgeschüttelt, 1 ccm Speichel hinzugesetzt,

im Wasserbad bei 40° digeriert, die Wirkung des Speichelferments bleibt vollkommen aus.

b) Derselbe Versuch mit 1 ccm verdünnter Essigsäure von 0,5—1 pCt. Gehalt an wasserfreier Essigsäure (1 bis 2 ccm Eisessig auf 200 ccm Wasser): die Wirkung ist nicht aufgehoben, jedoch merklich verzögert.

Die Anordnung derartiger Versuche ist zweckmässig folgende[1]):

Die Mischungen von Stärkekleister und Speichel, und gegebenen Falls auch der Säure, befinden sich in Reagensgläsern im Wasserbad, dessen Temperatur auf 40—42° gehalten ist. Jedes Reagensglas ist mit einer in der Mischung stehenden Pipette armiert. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen der Mischung entnommen und mit verdünnter Jod-Jodkaliumlösung in Berührung gebracht. Zu dem Zweck bringt man vorher eine Anzahl Tropfen von Jod-Jodkaliumlösung in regelmässigen Intervallen (Reihen) auf eine Porzellanplatte. Verfährt man in dieser Art, so erfordert der Zusatz eines Tropfens der Mischung zur Jodlösung nur eine ganz minimale Zeit, sodass das Zeitintervall, welches zwischen dem Herausnehmen je eines Tropfens aus den 3 Mischungen verfliesst, bei einigermassen schnellem Vorgehen als irrelevant betrachtet werden kann.

Um einen besseren und klareren Ueberblick über das Fortschreiten des Processes zu gewinnen, wählt man zu jeder neuen Probenahme aus den Mischungen auch eine neue Reihe von Jodtropfen auf der Platte. Diese Anordnung ermöglicht es sogar, Erythrodextrin, wenn es nicht in zu kleiner Quantität vorhanden ist, neben Amylum zu erkennen; in diesem Falle tritt nämlich neben der blauen Amylumfärbung die durch das Erythrodextrin bedingte Rotfärbung hervor, wenn der Tropfen einzutrocknen beginnt. In den später zu entnehmenden Proben ist auch die Zuckerreaction anzustellen: es genügt hierzu eine äusserst kleine Menge.

V. Isolierung der Producte der Speichelverdauung.

25 g Amylum werden unter fortdauerndem Rühren mit 1 l Wasser verkleistert, nach dem Abkühlen auf 40°

1) Virchow's Arch., Bd. 120, S. 343.

(zur Bestimmung der Temperatur muss der dickwerdende Kleister sehr gut durchgerührt werden, da die Verteilung der Temperatur in demselben sehr ungleich ist) mit 25 ccm Speichel (zweckmässig am Tage vorher gesammelt, die Wirksamkeit eines solchen Speichels scheint grösser zu sein) versetzt, gut durchgerührt. Der Kleister verflüssigt sich sehr bald; sobald dieses geschehen, giesst man die Lösung in einen Cylinder und digeriert 2 ½ bis 3 Stunden bei 40°. Nach dieser Zeit pflegt das Amylum nach Ausweis der Jodreaction verschwunden zu sein: eine absolut genaue Angabe über die erforderliche Zeit lässt sich nicht machen, da die Wirksamkeit des Speichels nicht immer ganz dieselbe ist. Ist das Amylum noch nicht ganz verschwunden, so muss die Digestion noch weiter fortgesetzt werden. Es ist nicht zweckmässig, die Digestion bis zu Ende in der ursprünglich benutzten Schale vorzunehmen, da sich eine Bildung fester Massen von Kleister am Rande kaum vermeiden lässt, diese aber der verdauenden Wirkung des Speichels lange widerstehen. Dieses wiederum könnte zu einer falschen Beurteilung des Ablaufes des Processes führen.

Nach der angegebenen Zeit erhitzt man die Lösung auf dem Wasserbad, filtriert von einer kleinen Quantität celluloseartiger Substanz ab, welche aus dem Amylum stammt, dampft auf dem Wasserbad auf ca. 100 ccm ein, filtriert nochmals und dampft bis zum Volumen von etwa 25 ccm ein. Den Syrup giesst man noch heiss in 100 ccm heissen, im Kolben auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzten ca. 90 proc. Alkohol, erhitzt noch etwas, schüttelt gut durch und lässt bis zum nächsten Tage stehen. Der Niederschlag besteht aus Dextrin mit etwas beigemischter Maltose, die alkoholische Lösung enthält hauptsächlich Maltose mit wenig Dextrin nebst Spuren von Traubenzucker. Eine vollständige Trennung ist durch die einmalige Alkoholfällung nicht zu erreichen, erfordert auch ein grösseres Material.

Man giesst am nächsten Tage die Alkohollösung ab, spült die zähe, am Kolben haftende Ausscheidung einmal mit Alkohol ab.

a) Den Rückstand im Kolben übergiesst man mit ca. 50 ccm Wasser, erhitzt auf dem Wasserbad, bis der Rückstand sich ganz gelöst hat, kocht dann die Lösung auf dem Drahtnetz, bis der Geruch nach Alkohol vollständig verschwunden ist. Man lässt erkalten, und füllt

bis zum Volumen von 100 ccm auf, filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter.

Eine Probe der erhaltenen Lösung färbt sich bei geringem Jodzusatz blauviolet, bei grösserem Jodzusatz rot, mitunter bleibt die Jodfärbung auch aus, weil sich Achroodextrin gebildet hat. Die Lösung gibt starke Zuckerreactionen.

30 ccm der erhaltenen Lösung werden auf 150 ccm verdünnt. 100 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm Salzsäure versetzt, die so erhaltene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet, der Rest von 50 ccm (B) wird reserviert. Man bestimmt die Polarisation dieser verdünnten Lösung B. Sie betrage z. B. 6,8 pCt. auf Traubenzucker bezogen.

Die Lösung A wird zum Sieden erhitzt, 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten: man lässt erkalten, stellt das frühere Volumen wieder her und bestimmt aufs Neue die Drehung. (Neutralisation der Lösung kann entbehrt werden, wenn man bei der Bestimmung der Polarisation einigermassen schnell verfährt und die Beobachtungsröhre sofort reinigt; will man neutralisieren, so muss dieses natürlich geschehen, bevor man das Volumen von 100 ccm wieder hergestellt hat.) Die Drehung hat sehr erheblich abgenommen, sie beträgt beinahe nur noch ein Drittel der früheren Drehung, im angeführten Falle etwa 2,6 pCt. Die Abnahme der Drehung beruht darauf, dass das sehr stark rechtsdrehende Dextrin (und Maltose) beim Kochen mit Säuren in den weniger stark rechtsdrehenden Traubenzucker übergehen.

b) Die alkoholische Lösung liefert, im Wasserbad eingedampft, einen sehr süss schmeckenden, allmählig eintrocknenden Syrup, welcher aus Maltose mit wenig Dextrin und sehr geringen Quantitäten von Traubenzucker besteht. Die Maltose krystallisiert aus demselben nur schwierig aus. Leichter geschieht dieses, wenn man die Digestion des Amylumkleisters mit Speichel längere Zeit — 24 Stunden — fortdauern lässt. Beim Erhitzen mit Säuren geht die Maltose, ebenso wie das Dextrin, in Traubenzucker über. Dieser Uebergang lässt sich, wie beim Dextrin, durch die Abnahme der Polarisation feststellen. Zu diesem Zweck löse man 3 g des Rückstandes in heissem Wasser, lasse erkalten, fülle auf 150 ccm auf, bestimme die Polarisation der Lösung, behandle dann 100 ccm ebenso, wie es beim Dextrin angegeben ist, bestimme die Polarisation aufs

Neue. Sie beträgt nach dem Kochen noch nicht halb so viel, wie vor dem Kochen.

Die Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ bildet sich neben Dextrin bei der Einwirkung von Malz (gekeimter Gerste) auf Amylum vermöge eines in dem Malz enthaltenen Fermentes (Diastase). Die Maltose krystallisiert in feinen Nadeln, ist stark rechtsdrehend (specifische Drehung 139,2°), reducierend, gährungsfähig; findet sich im Bier. Zur Feststellung der vollständigen Vergährbarkeit versetzt man ca. 50 ccm einer 2 proc. Lösung mit Hefe, lässt 24 Stunden bei etwa 35° stehen, filtriert und prüft das Filtrat mittelst der Trommer'schen Probe: es tritt keine Ausscheidung von Kupferoxydul ein.

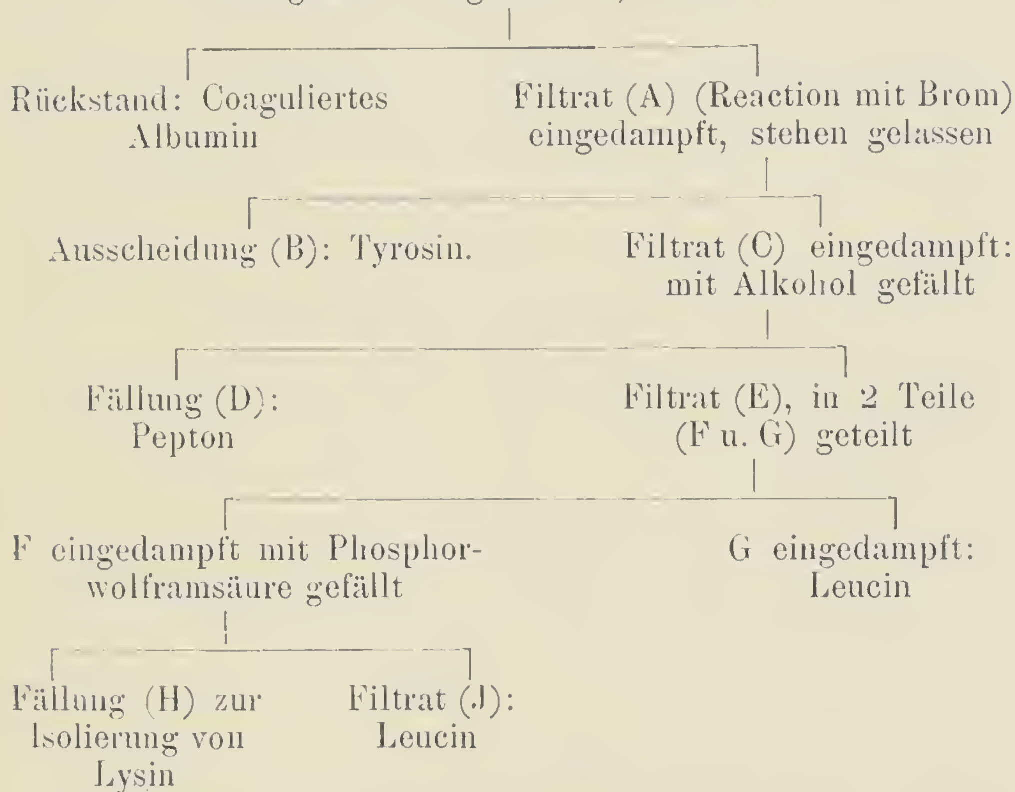
Maltose bildet bei 1½ stündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem lebhaft siedenden Wasserbad Maltosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Das Maltosazon (Smp. 206°; schon bei 190°—193° sintert es) ist ebenso wie das in gleicher Weise aus Milchzucker erhaltene Lactosazon (Smp. 198°—200°) in heissem Wasser nicht unerheblich löslich. Zur Unterscheidung der Osazone dienen ihre optischen Eigenschaften. Eine Lösung von 0,2 g Maltosazon in 4 ccm reinem Pyridin + 6 ccm Alkohol absolut. dreht in 10 cm langer Schicht bei Natriumlicht + 1° 30′, Glucosazon unter denselben Bedingungen — 1° 30′, Lactosazon ist optisch inactiv [C. Neuberg[1])].

1) Ber. d. d. chem. G. Bd. 32, S. 3386.

Kapitel VII: Untersuchung des Pankreas.

I. Trypsinverdauung.

250 g Fibrin mit 1 l alkalisiertem Chloroformwasser und 2—2,5 g Pankreaspulver 48 Std. digeriert, unter Zusatz von Essigsäure aufgekocht, filtriert



Als Material benutzt man am besten frisches Fibrin. Steht solches nicht zur Verfügung, sondern nur gekochtes, in Chloroformwasser conserviertes, so ist es zweckmässig, dasselbe zur Quellung zu bringen. Dieses geschieht durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser (4 ccm Salzsäure auf 1 l Leitungswasser) und gutes Auswaschen auf Leinwand. Die Quellung bleibt mitunter aus. Die Verdauung geht auch mit ungequollenem Fibrin, jedoch weniger gut. — Das Chloroformwasser wird erhalten durch Schütteln von 1 l Wasser mit 5 ccm Chloroform. Das Chloroform hat den Zweck, den Eintritt der Fäulnis zu verhindern. Ohne antiseptische Mittel tritt die Fäulnis unausbleiblich in intensivster Weise ein. — Das Pankreaspulver wird nach Kühne hergestellt. Rinderpankreas[1]), welches 24 Stunden ge-

1) Oder Hundepankreas.

legen hat, wird sorgfältig von allem sichtbaren Fett befreit, mit Alkohol absolut. zerrieben, nach kurzem Stehen filtriert und abgepresst, mit Aether verrieben und wiederum filtriert, abgepresst, durch Abdunstenlassen des Aethers an der Luft getrocknet; nochmals zerrieben und durch Drahtgaze gesiebt, nur das durchgehende Pulver wird verwendet. Statt das Pulver direct zu verwenden, kann man es auch vorher mit Chloroformwasser (2,5 g : 100 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung einen Tag bei 40° digerieren und das Filtrat zu dem Versuch verwenden. Die Wirkung ist meistens etwas schwächer, für manche Fälle ist aber ein solcher Auszug vorzuziehen. (Nach Kühne stellt man einen Auszug aus dem Pankreaspulver her, indem man 1 T. des Pulvers mit 5—10 T. Salicylsäurelösung von 1 p. m. 3—4 Stunden bei 30° digeriert, dann coliert und filtriert.) Die Mischung von Fibrin, Pankreaspulver und Chloroformwasser muss deutlich alkalische Reaction haben. Bei Anwendung von frischem Fibrin ist der Zusatz von 5 ccm concentrierter Natriumcarbonatlösung hierzu vollkommen ausreichend. Bei Anwendung von gekochtem und vorher mit salzsäurehaltigem Wasser behandeltem Fibrin, welches leicht etwas Salzsäure zurückhält, genügt dieser Zusatz oft nicht; man muss dann wiederholt Natriumcarbonatlösung hinzusetzen, bis auch nach längerem Stehen die Mischung deutlich alkalisch reagiert.

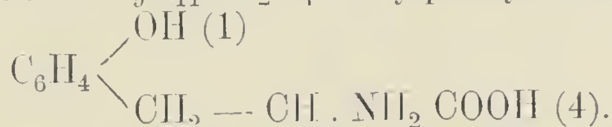
Die Mischung wird in einer Glasstöpselflasche 48 bis 72 Stunden bei 40° digeriert und während der Digestion wiederholt gründlich geschüttelt. Nach der Digestion erhitzt man den Inhalt der Flasche in einer emaillierten eisernen Schale oder einem Blechkessel zum Sieden unter Herstellung ganz schwach saurer Reaction durch Essigsäure und filtriert.

Eine Probe des Filtrates A säuert man mit Essigsäure an und versetzt tropfenweise unter Umschütteln mit Bromwasser: die Flüssigkeit nimmt violette Färbung an: „Tryptophanreaction“ [1]). Die Hauptmenge des Filtrates wird bis zum dünnen Syrup eingedampft und einen bis einige Tage an einem kühlen Ort stehen gelassen. Man findet alsdann eine reichliche Ausscheidung (B) von weissen Körnchen von Tyrosin. Man verdünnt mit kaltem Wasser und filtriert, spritzt das Tyrosin in eine Schale oder ein Bechergläschen, wäscht es einige Male schnell durch Decantieren, bringt es dann in einen Kolben und erhitzt mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak. Die heiss filtrierte

1) Beruht nach Hopkins und Cole auf dem Gehalt der Lösung an Skatolaminoessigsäure $C_{11}H_{12}N_2O_2$ (Ellinger sieht diese Säure als Indolaminopropionsäure an).

Lösung wird auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniaks eingedampft: beim Erkalten scheidet sich das Tyrosin als kreidige Masse aus; dasselbe wird abfiltriert, gewaschen, auf Filtrierpapierunterlage getrocknet. Sehr häufig ist diese Reinigung auch entbehrlich.

Tyrosin $C_9H_{11}NO_2$ p-Oxylphenylaminopropionsäure



$$C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\ CH_2 - CH . NH_2\ COOH\ (4).\end{cases}$$

Regelmässiges Spaltungsproduct des Eiweisses und Horngewebes (dagegen nicht des Leims und leimgebenden Gewebes) bei der Behandlung mit Säuren, Alkalien, bei Trypsinwirkung. Autolyse und vorübergehend bei der Fäulnis, bildet seidenglänzende Nadeln vom Smp. 235°, ist sehr schwer löslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Ammoniak und Alkalilauge.

Reactionen des Tyrosins.

a) Man erhitzt eine kleine Probe im Reagensglas mit Wasser zum Sieden, lässt erkalten (ohne Abkühlung durch Wasser) und untersucht den erkalteten Krystallbrei mikroskopisch: Nadelbüschel, meistens von sehr regelmässiger Form, die sich leicht auf Zusatz von Salzsäure lösen, bei gelindem Erwärmen des Objectträgers nicht schmelzen (Unterschied von Fettsäurenadeln, in altem Eiter etc., die oft sehr ähnlich aussehen und von Fettnadeln, welche bei gelindem Erwärmen Oeltropfen bilden, sich in Salzsäure nicht lösen).

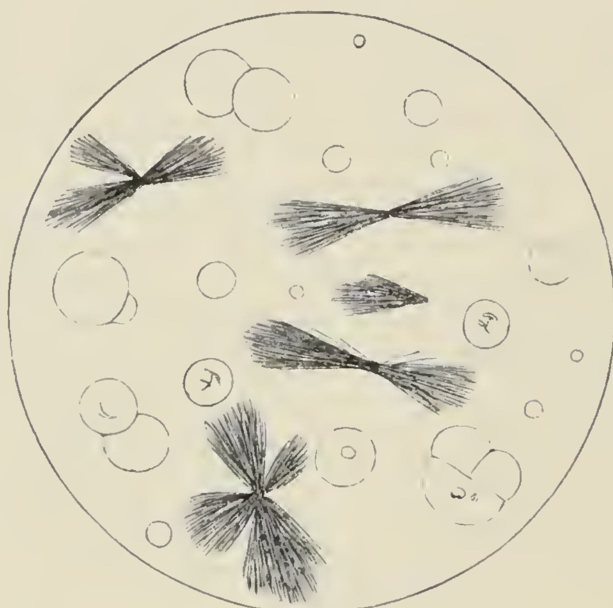
b) Man suspendiert eine kleine Quantität Tyrosin im Reagensglas in Wasser, setzt einige Tropfen Millon'sches Reagens hinzu und erhitzt gelinde bis zum beginnenden Sieden. Die Mischung färbt sich zuerst rosarot, dann allmählich, häufig erst beim Stehenlassen, tiefrot; ist die Quantität des Tyrosins einigermassen erheblich, so trübt sich dann die Lösung und allmählich scheidet sich ein Niederschlag aus. Starkes Kochen empfiehlt sich nicht, da hierbei die Reaction öfters unansehnlich, mehr bräunlich wird. Die gleiche Reaction geben alle Benzolderivate, in denen 1 H durch OH ersetzt ist.

c) Piria's Probe, auf der Bildung von Tyrosinschwefelsäure beruhend. — Man übergiesst eine Probe trocknes Tyrosin in einem trocknen Reagensglas mit concentrierter Schwefelsäure, stellt das Reagensglas

in ein stark kochendes Wasserbad und lässt es etwa eine halbe Stunde in demselben, lässt erkalten, giesst die Probe in das mehrfache Volumen Wasser ein, spült mit Wasser nach und verreibt die Lösung, event. unter Verdünnen, mit portionsweise zugesetztem Baryumcarbonat, bis die Mischung nicht mehr sauer reagiert, filtriert, dampft auf ein kleines Volumen (wenige ccm) ein und setzt vorsichtig stark verdünntes Eisenchlorid hinzu: Violetfärbung.

d) Denigès' Probe: Man erwärmt eine kleine Quantität Tyrosin mit 2—3 ccm concentrierter Schwefelsäure, die mit einigen Tropfen Formalin versetzt ist: rote Färbung.

Fig. 5.



Leucin und Tyrosin.

Setzt man jetzt sofort Eisessig hinzu, so tritt Grünfärbung ein. — Gilt nicht für Eiweiss, Albumosen, Pepton.

Die von dem Tyrosin abeolierte Lösung C dampft man auf dem Wasserbad weiter ein, bis sich auf der Oberfläche Häute von Leucin bilden. Man untersucht dieselben mikroskopisch: sehr schwach lichtbrechende Kugeln oder Kugelaggregate, mitunter mit erkennbarer radiärer Streifung, die sich leicht in Salzsäure und Alkalilauge lösen. Die zum Syrup eingedampfte Lösung wird allmählich mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol verrührt; es bilden sich zwei Schichten, eine untere wässrige, die viel Pepton neben wenig Leucin enthält, eine obere, die viel Leucin, ausserdem Diaminosäuren neben wenig Pepton enthält. Man giesst die alkoholische Lösung ab.

Der vom Leucin mehr oder weniger befreite, vom Alkohol nicht gelöste syrupöse Rückstand wird mit Alkohol absolut. behandelt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether entwässert. Prüfung desselben auf Albumose und Pepton (siehe „Magenverdauung“), event. Darstellung des letzteren.

Die alkoholische filtrierte Lösung wird in 2 gleiche Teile (F und G) geteilt[1]), der eine Teil (F) dient zum Nachweis des Lysins (Diaminocapronsäure) $C_6H_{14}N_2O_2$ und zur Darstellung von Leucin.

Er wird auf dem Wasserbad verdunstet, mit Wasser aufgenommen, auf das Volumen von 150 ccm gebracht, mit 50 ccm Schwefelsäure (verdünnte) versetzt, mit Phosphorwolframsäure ausgefällt (ev. mit Wasser verdünnt) und filtriert. In einerProbe des Filtrats stellt man die Reaction auf Skatolaminoessigsäure an: man versetzt mit Glyoxylsäure (siehe S. 83) und unterschichtet mit concentrierter Schwefelsäure: intensive blauviolette Färbung.

Den Niederschlag wäscht man mit 5 proc. Schwefelsäure, bringt ihn mit ca. 200 ccm Wasser in eine Reibschale, verreibt mit reinem Aetzbaryt (ca. 20 g) bis zur alkalischen Reaction, die auch nach längerem Verreiben bleibend sein muss, filtriert. Aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Baryt durch Einleiten von CO_2, filtriert, dampft ein, filtriert nochmals von ausgeschiedenem Baryumcarbonat ab. Zu dem auf ein ganz geringes Volumen eingedampften Filtrat setzt man einige Cubikcentimeter wässerige Pikrinsäurelösung, dann Alkohol bis zur beginnenden Fällung, löst wiederum durch Wasserzusatz. Beim Stehenlassen bis zum nächsten Tage krystallisiert pikrinsaures Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ aus. Man spült dasselbe mit schwach alkoholhaltigem Wasser ab, löst unter Erwärmen in ca. 10 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, entfernt die Pikrinsäure durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether im Scheidetrichter, trennt die wässerige Flüssigkeit ab, entfernt den gelösten Aether durch gelindes Erwärmen und fällt mit Phosphorwolframsäure. Beim Erhitzen (auf dem Drahtnetz) löst sich der Niederschlag von phosphorwolframsaurem Lysin fast voll-

---

1) Die Teilung ist nur angegeben zur Ersparniss von Phosphorwolframsäure, man kann auch die ganze alkoholische Lösung verdunsten, mit Wasser auf das Volumen von 300 ccm bringen. 100 ccm Schwefelsäure (verdünnte) hinzusetzen und mit Phosphorwolframsäure fällen.

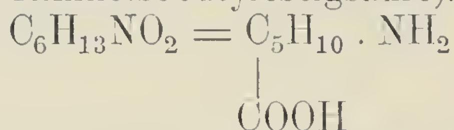
ständig und scheidet sich beim Erkalten sofort krystallinisch aus (mikroskopische Untersuchung).

Aus dem Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag J erhält man Leucin durch Zusatz von Aetzbarytlösung bis zur alkalischen Reaction (zur Entfernung von Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure), Filtrieren, Einleiten von CO_2, Filtrieren, Eindampfen, Abfiltrieren von ausgeschiedenen $BaCO_3$, Eindampfen zur Krystallisation (Bildung von Häuten an der Oberfläche).

Der zweite Teil der alkoholischen Lösung (G) wird direct bis zur Krystallisation eingedampft.

Das erhaltene Leucin aus F und G wird vereinigt, auf Tonplatten oder Fliesspapier abgesaugt und, wenn es noch nicht hinreichend rein erscheint, durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Filtrieren, Einleiten von H_2S, Filtrieren, Eindampfen bis zur Krystallisation gereinigt.

Leucin[1]) (α-Aminoisobutylessigsäure).



$$C_6H_{13}NO_2 = C_5H_{10} . NH_2 \quad (|\ COOH)$$

Regelmässiges Spaltungsproduct des Eiweisses, Horngewebes, Leims und leimgebenden Gewebes bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien, bei Autolyse, vorübergehend auch bei der Fäulnis, bildet in reinem Zustand glänzende weisse Blättchen, die nur schwer von Wasser benetzt werden. Es löst sich in 27 T. kalten Wassers, mehr in heissem Wasser, schwer in Alkohol, ist jedoch erheblich leichter löslich in unreinem Zustand.

Reactionen des Leucins.

a) Man erhitzt eine Probe vorsichtig in einem beiderseits offenen, schräg gehaltenen Glasrohr: es bildet sich ein wolliges Sublimat von Leucin; gleichzeitig entwickelt sich Geruch nach Amylamin unter Zerstörung eines Teils des Leucins.

b) In ein Reagensglas bringt man ein etwa 1 cm langes Stückchen Aetzkali (in Stangenform), etwas Leucin und 1—2 Tropfen Wasser. Man erhitzt bis zum Schmelzen des Kalis, wobei starke Ammoniakentwicklung stattfindet, lässt erkalten, löst die Schmelze in wenig Wasser und säuert

1) Nach F. Ehrlich ist dem Leucin stets ein isomerer Körper, das Isoleucin, beigemischt, das sich vom Leucin durch die Löslichkeit seiner Kupferverbindung in Methylalkohol unterscheidet.

mit verdünnter Schwefelsäure an: Geruch nach Valeriansäure: Leucin spaltet sich unter Sauerstoffaufnahme in Valeriansäure, Ammoniak und Kohlensäure.

c) Man löst eine nicht zu kleine Probe in Wasser, entfärbt, wenn nötig, durch gut wirksame Knochenkohle, filtriert, alkalisiert mit Natronlauge und setzt dann 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu: das zuerst ausfallende Kupferhydroxyd löst sich unter Bildung von Leucinkupfer zu einer blauen Lösung, welche beim Erhitzen nicht reduciert wird.

II. Diastatische Wirkung des Pankreas.

Man stellt Stärkekleister her, indem man 100 ccm Wasser abmisst, mit einem Teil desselben 1 g Amylum (Kartoffelstärke) in einer Reibschale verreibt, die Flüssigkeit in eine Schale giesst, mit dem Rest der 100 ccm nachspült und die Mischung unter beständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Andererseits wird $^1/_2$ g Pankreaspulver mit 50 ccm Wasser übergossen, 2 Stunden bei 40° digeriert und filtriert. Man mischt im Reagensglas gleiche Volumina des Stärkekleisters und des Pankreasauszuges und stellt das Reagensglas in Wasser von 40°. Der Stärkekleister verflüssigt sich, die Mischung wird in einigen Minuten durchsichtig. Sie färbt sich in diesem Zeitpunkt auf Jodzusatz nicht mehr blau, sondern entweder rot (Erythrodextrin) oder gar nicht (Achroodextrin). Nach etwa 10 Minuten oder etwas länger stellt man die Trommer'sche Probe an: sie fällt positiv aus.

Zur Controle wird derselbe Versuch angestellt, der Pankreasauszug jedoch vorher gekocht: die saccharificierende Wirkung bleibt aus.

Statt des wässerigen Pankreasauszuges kann man auch Glycerinextract von Pankreas verwenden (etwa 10 Tropfen auf 10 ccm Stärkekleister) oder frisches Pankreas, wenn solches zur Verfügung steht. Man verreibt ein Stückchen Pankreas (vom Rind oder Hund) mit Wasser zum dünnen Brei, coliert durch Leinwand und mischt etwa gleiche Volumina des Stärkekleisters und des Drüsenauszuges.

III. Nachweis des fettspaltenden Fermentes

gelingt nur in frischem Pankreas. Man verreibt feingehacktes Pankreas zum dünnen Brei, teilt denselben in

zwei gleiche Teile und kocht die eine Hälfte zur Zerstörung des Fermentes auf (a), die andere nicht (b).

Andererseits schüttelt man einige Gramm Butterfett mit lauwarmem Wasser, setzt einige Tropfen Rosolsäurelösung, dann soviel Zehntelnormalnatronlauge hinzu, dass die Mischung deutlich rot ist. Man mischt nun gleiche Teile der Fettemulsion und der Pankreasverreibungen a und b. Sind diese Mischungen nicht deutlich rot, so setzt man vorsichtig tropfenweise verdünnte Natriumcarbonatlösung hinzu. Man digeriert die Mischungen 12 bis 24 Stunden bei 40°. Die Probe a verändert ihre Farbe nicht, b wird gelb in Folge der durch Spaltung des Butyrins frei gewordenen Buttersäure.

In ähnlicher Weise kann man auch Cystenflüssigkeit, bei welcher der Verdacht besteht, dass sie aus dem Pankreas stamme, auf Gehalt an saccharificierendem und fettspaltendem Ferment prüfen. Zur Untersuchung auf Trypsingehalt digeriert man eine, wenn nötig, alkalisierte Probe 24 Stunden lang bei Brutwärme mit einigen Fibrinflocken. Man coaguliert das Eiweiss durch Erhitzen (event. nach Wasserzusatz) unter leichtem Ansäuern mit Essigsäure aus, filtriert, teilt das Filtrat in zwei Teile. Der eine Teil dient zur Anstellung der Biuret-Reaction mit Natronlauge + Kupfersulfat, der andere zur Tryptophanreaction. Zur Aufsuchung sehr kleiner Mengen von Verdauungsproducten des Eiweisses kann man auch das Filtrat bezw. einen Teil desselben mit Salzsäure stark ansäuern und mit Phosphorwolframsäure ausfällen. Man erwärmt alsdann die Probe, wobei sich der Niederschlag verdichtet, zusammenbackt und meistens am Glase festhaftet. Man spült ihn einige Male mit Wasser ab, löst in verdünnter Natronlauge, schüttelt, bis die anfangs meistens auftretende Blaufärbung verschwunden ist, und setzt dann vorsichtig Kupfersulfat oder besser alkalische Kupferlösung (siehe S. 129) hinzu.

IV. Nucleoproteid des Pankreas.

Das Pankreas enthält, wie Hammarsten gefunden hat, ein Nucleoproteid, welches sich nach Bang in Eiweiss und eine Säure, die Guanylsäure, spalten lässt. Letztere liefert bei der Spaltung Phosphorsäure, Guanin und ein Kohlehydrat mit 5 Atomen Kohlenstoff, eine sogenannte Pentose von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$ und zwar l-Xylose (Neuberg). Dieselben Zersetzungsprodukte liefert auch, wie Hammarsten schon vor Bang gefunden hatte, das Nucleoproteid selbst.

Nachweis: 200 g feingehacktes Pankreas mit 1 Liter Wasser zum Sieden erhitzt, 10 Minuten im Sieden erhalten, filtriert, das Filtrat wird noch warm vorsichtig mit Essigsäure versetzt, bis sich ein feinflockiger Niederschlag abzusetzen beginnt (ca. 10—15 ccm Essigsäure). Wenn sich der Niederschlag nicht gut zusammenballt, erwärmt man zweckmässig noch etwas. Man filtriert, wäscht mit Wasser aus, nimmt den Niederschlag vom Filter, verreibt ihn mit 50 ccm Alkohol absolut., filtriert, bringt den Niederschlag in ca. 30 ccm Aether, filtriert am nächsten Tage, wäscht einmal mit Aether nach, verreibt. In dem so gewonnenen, noch nicht ganz reinen Nucleoproteid lässt sich der Phosphorgehalt und die Pentose sehr leicht nachweisen.

1. Zum Nachweis des Phosphors schmilzt man eine kleine Messerspitze mit Salpetermischung und verfährt im Uebrigen wie beim Casein S. 86 angegeben.

2. Zum Nachweis der Pentose dient die Phloroglucin- und Orcinprobe.

a) Phloroglucinprobe. Man übergiesst eine ganz kleine Quantität der Substanz mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure, fügt ein wenig Phloroglucin hinzu und erhitzt zum Sieden: kirschrote Färbung, dann Trübung. Man lässt etwas abkühlen, schüttelt mit dem gleichen Volumen Amylalkohol und untersucht diesen spectroskopisch. Absorptionsstreifen zwischen D und E.

b) Orcinprobe. Statt Phloroglucin nimmt man ein wenig Orcin und verfährt im Uebrigen ebenso: rötlichblaue Färbung, dann Ausscheidung eines blauen Farbstoffs. Amylalkohol färbt sich rötlich, nach einiger Zeit smaragdgrün. Spectroskopische Untersuchung: Absorptionsstreifen zwischen C und D.

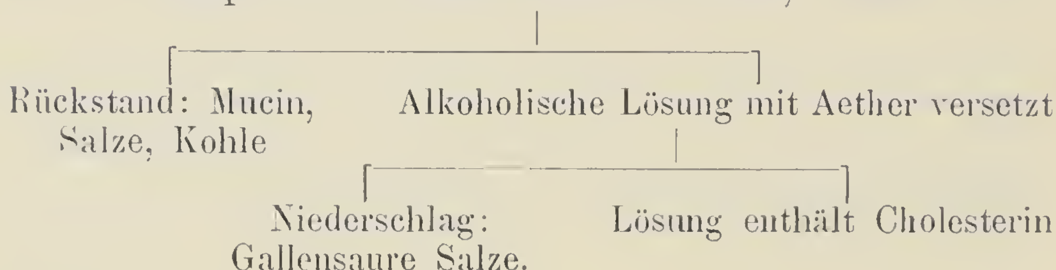
Stehen etwas grössere Quantitäten des Nucleoproteïds zur Verfügung (nicht unter 0,2 g), so lässt sich auch das Guanin nachweisen. Man erhitzt vorsichtig unter Schütteln im Kölbchen mit ca. 25 ccm eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. Wasser, hält ca. 15 Minuten in gelindem Sieden, neutralisiert mit Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und lässt bis zum nächsten Tage stehen: Ausscheidung von Guanin; im Filtrat ist die Phosphorsäure durch Uranlösung, die Pentose durch die Trommersche Probe und die erwähnten Pentosen-Proben nachzuweisen.

Kapitel VIII: ***Untersuchung der Galle.***

I. Nachweis der Gallenbestandteile.
II. Nachweis von Gallenmucin.
III. Darstellung von Taurin.

I. Nachweis der Gallenbestandteile.

200 ccm Rindergalle mit Kohle gemischt, zur Trockne gedampft mit Alkohol absolutus erhitzt, filtriert



200 ccm Rindergalle werden mit gut wirksamer Knochenkohle ($^1/_4$ des Volumens) auf dem Wasserbad möglichst zur Trockne gedampft, der Rückstand nach dem Erkalten aus der Schale herausgekratzt, in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbad mit Alkohol ausgekocht, nach dem Erkalten filtriert, der Auszug verdunstet, der Rückstand mit Alkohol absolut. aufgenommen, in eine trockne Flasche filtriert. Das Filtrat versetzt man mit möglichst wasserfreiem Aether bis zur bleibenden Trübung. Nach längerem Stehen, mitunter aber auch schon bis zum nächsten Tage, krystallisiert ein Gemisch der Natriumsalze der Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ und der Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$ aus. (Plattner's „Krystallisierte Galle"). Die Gallensäuren sind ausgezeichnet durch eine Reaction, welche auch der den beiden genannten Gallensäuren zu Grunde liegenden Cholsäure (Cholalsäure) zukommt.

Pettenkofer'sche Gallensäureprobe.

Man benutzt eine etwa 1 proc. Lösung der auskrystallisierten gallensauren Salze oder des käuflichen Fel tauri depurat. sicc. —

Man versetzt einige ccm der Lösung im Reagensglas mit 5 Tropfen einer 10 proc. Rohrzuckerlösung (oder

man setzt direct ein Stückchen Rohrzucker hinzu und löst dieses durch Schütteln auf). Alsdann lässt man ungefähr das halbe Volumen concentrierter Schwefelsäure langsam an der Wand des schiefgehaltenen Reagensglases herabfliessen, so dass die Schwefelsäure die untere Schicht bildet. An der Berührungsgrenze der beiden Flüssigkeiten zeigt sich eine purpurviolette Färbung. Hierauf taucht man das Reagensglas in ein mit Wasser gefülltes Cylinderglas oder grösseres Becherglas und mischt die Schwefelsäure und die Gallensäurelösung nicht zu schnell durcheinander[1], am besten, indem man das Reagensglas in kreisförmigen Bewegungen an der Wand des Gefässes herumführt: man erhält eine tiefpurpurfarbene Lösung. Zur spectroskopischen Untersuchung giesst man etwas von derselben einerseits in einige ccm Eisessig, andererseits in Alkohol.

a) Die essigsaure Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün, gleichzeitig einen mehr oder weniger ausgesprochenen grünen Reflex.

b) Die alkoholische Lösung zeigt unmittelbar nach der Mischung auch nur diesen einen Streifen, sehr bald aber nimmt sie einen bräunlichen Farbenton an und zeigt dann zwei ausgesprochene Absorptionsstreifen im Grün und im Blau.

Modification der Probe nach Mylius[2].

Statt des Rohrzuckers benutzt man einen Tropfen Furfurolwasser (ein Tropfen Furfurol mit einem halben Reagensglas Wasser gut durchgeschüttelt). Die Reaction entwickelt sich langsamer, erfordert, wie es scheint, mehr Schwefelsäure und bleibt an Intensität oft gegen die ursprüngliche Pettenkofer'sche Reaction zurück.

Verhältnisse dieser Reaction nach v. Udránszky[3]: 1 ccm alkoholische Gallensäurelösung, 1 Tropfen Furfurolwasser (1 p. M.), 1 ccm concentrierte Schwefelsäure.

Modification nach Neukomm.

Man benutzt eine auf das Zehnfache verdünnte Lösung der gallensauren Salze. Einige Tropfen dieser Lösung versetzt man mit einer Spur Zuckerlösung, dann mit einem

---

1) Zu starke Erhitzung beim Durchmischen beeinträchtigt die Reaction. Die Temperatur darf 70 ° nicht übersteigen.

2) Zeitschr. f. phys. Chem., XI, S. 493.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, S. 371.

bis einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dampft in einem Schälchen auf dem Wasserbad ein: Violetfärbung der sich concentrierenden Flüssigkeit an den Rändern. Sobald dieselbe deutlich ausgesprochen ist, unterbricht man das Eindampfen.

II. Gallenmucin.

Durch Zusatz von Essigsäure zu 100 ccm Galle entsteht ein zäher Niederschlag, welcher gewöhnlich als Gallenmucin bezeichnet wird, dessen Natur aber noch zweifelhaft ist; übrigens enthält derselbe auch Glycocholsäure, welche sich durch Ausziehen mit Alkohol entfernen lässt.

III. Darstellung von Taurin.

300 ccm Galle werden in einer Abdampfschale auf dem Sandbad mit 100 ccm Salzsäure erhitzt, so lange, bis die sich ausscheidende harzige Masse, welche anfangs aus sogenannter Choloidinsäure besteht, vollständig in Dyslysin (Anhydrid der Cholsäure) übergegangen ist. Man erkennt diesen Zeitpunkt dadurch, dass man mit dem Glasstab die harzige Masse in Fäden auszieht: dieselben müssen sofort erstarren und eine ganz spröde Beschaffenheit zeigen. Man kann dann annehmen, dass sämtliche Taurocholsäure gespalten ist. Man giesst nun von dem Dyslysin ab und dampft ein, bis sich Kochsalz auszuscheiden beginnt, filtriert, engt auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein (ausgeschiedenes Kochsalz ist durch nochmaliges Filtrieren zu beseitigen) und giesst die restierende Flüssigkeit in etwa das 15 fache Volumen Alkohol (oder mischt damit), filtriert nach 24 Stunden das ausgeschiedene Taurin ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert das Taurin aus heissem Wasser um, eventuell unter Zusatz von etwas Knochenkohle.

Taurin (Amidoisäthionsäure oder Amidoäthansulfonsäure) $C_2H_7NSO_3 = CH_2 \,.\, NH_2$



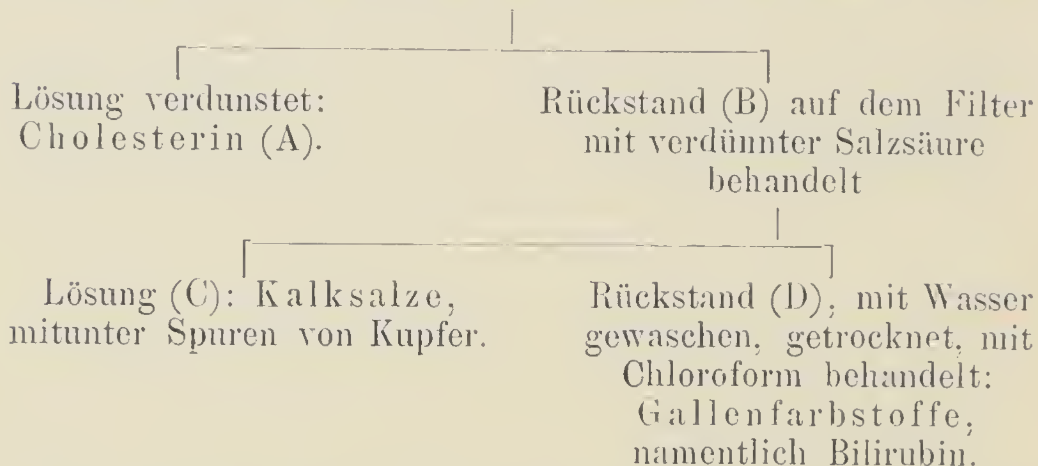
$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, NH_2 \\ | \\ CH_2 \,.\, SO_3H \end{array}$$

Grosse wasserhelle glänzende Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, unlöslich in starkem Alkohol.

1. Einige Krystalle werden auf dem Platinblech erhitzt: Taurin schmilzt unter Bräunung und verkohlt bei stärkerer Erhitzung unter Verbreitung eines stechenden Geruches: (schweflige Säure [und Schwefelsäureanhydrid?]).

2. Einige Krystalle werden verrieben und mit dem mehrfachen Volumen trockenem Natriumcarbonat gemischt, die Mischung auf dem Platinblech geschmolzen. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze ab, bringt sie in ein Reagensglas und übergiesst sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure: Geruch nach Schwefelwasserstoff. Ein mit Bleiacetatlösung getränkter, dann zwischen Filtrierpapier abgedrückter, Streifen Filtrierpapier bräunt sich rasch resp. schwärzt sich unter Bildung von Schwefelblei beim Einschieben in das Reagensglas.

Kapitel IX: Untersuchung von Gallensteinen.



Das fein zerriebene Gallensteinpulver[1]) (ca. 2 g) wird in einem getrockneten Kolben mit etwa dem zehnfachen Volumen Aether übergossen, einige Mal geschüttelt, dann durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert, die ätherische Lösung verdunstet.

1. Das so erhaltene Cholesterin $C_{27}H_{46}O$ ist nicht ganz rein, namentlich oft etwas fetthaltig, jedoch zu den Reactionen ausreichend rein[2]).

a) Man löst einen Teil des Cholesterins in heissem, nicht absolutem Alkohol, lässt die Lösung auf einem Uhrglas spontan verdunsten und untersucht den entstehenden Brei von Cholesterinkrystallen mikroskopisch: rhombische Tafeln, häufig mit einspringenden Winkeln, am schönsten ausgebildet, wenn es sich spontan in alten Exsudaten, Transsudaten, Cystenflüssigkeiten ausgeschieden hat: $C_{27}H_{46}O + H_2O$.

b) Man presst etwas von den Cholesterinkrystallen ab, bringt eine kleine Quantität in ein Uhrglas, setzt etwa 1—2 ccm eines Gemisches von 5 Vol. concentrierter

1) Gemisch von Cholesterinsteinen und Farbstoffsteinen.

2) Will man es reinigen, so löst man es in 80%igem Alkohol, setzt ein Stückchen Kalihydrat hinzu, erwärmt im Kolben auf dem Wasserbad, dampft in einer Schale auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt die Mischung mit alkoholfreiem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug.

Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser hinzu, dann 1 Tropfen Jodjodkaliumlösung, mischt durch. Die Cholesterinkrystalle färben sich violet, grün schliesslich hellblau (letzteres oft erst beim Stehen bis zum nächsten Tage) unter teilweiser Schmelzung. Man kann die Probe auch auf dem Objektträger anstellen.

c) Den gröseren Teil des Cholesterins benutzt man zu folgenden Reactionen:

1. Man dampft eine Probe auf dem Deckel eines Porzellantiegels mit Salzsäure und einer Spur Eisenchlorid ab: Blaufärbung.

Fig. 6.



Cholesterin aus Cystenflüssigkeit.

2. Chloroform-Schwefelsäure-Reaction. — Man löst etwas Cholesterin in einem trockenen Reagensglas in einigen ccm Chloroform, setzt das gleiche Volumen concentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelt mehrmals gut durch. Die Chloroformlösung färbt sich blutrot, allmählich kirschrot, schliesslich purpurfarbig. Die Schwefelsäure unter der Chloroformlösung zeigt grüne Fluorescenz (oder Dichroismus). Giesst man jetzt etwas von der Chloroformlösung in ein feuchtes Reagensglas und schüttelt durch, so wird sie schnell entfärbt, auf erneuten Zusatz von Schwefelsäure stellt sich die ursprüngliche rote Färbung wieder her. Ebenso entfärbt sich die

Chloroformlösung, wenn man sie in eine Schale giesst, durch Wasseranziehung aus der Luft. — Verdünnt man die purpurfarbige Chloroformlösung durch weiteren Chloroformzusatz, so wird sie oft blau (infolge des geringen Wassergehaltes des Chloroforms), auf Zusatz von Schwefelsäure wieder mehr rötlich. In sehr dünnen Lösungen (einige Stäubchen Cholesterin in Chloroform gelöst), verläuft die Reaction etwas anders, jedoch gleichfalls charakteristisch: Gelb- bis Rosafärbung des Chloroforms, Gelbfärbung der Schwefelsäure mit grünem Reflex.

3. Liebermann's Cholestolreaction. — Man löst etwas Cholesterin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid und setzt nach dem Erkalten concentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Mischung färbt sich schnell rosa, rot, blau, schliesslich blaugrün.

Beide Reactionen sind von gleicher Feinheit, sie kommen nicht allein dem Cholesterin zu, sondern auch den Säureestern desselben, so dem natürlich vorkommenden Palmitinsäure- und Oelsäureestern (Lanolin Liebreich's), die Reactionen sind jedoch z. T. weniger ausgeprägt.

4. Reaction von C. Neuberg und Rauchwerger[1]). — Zu alkoholischer Lösung von Cholesterin setzt man einige Tropfen Methylfurfurolwasser oder ein Körnchen Rhamnose (Methylpentose), dann vorsichtig einige ccm concentrierte Schwefelsäure. An der Berührungsgrenze entsteht ein himbeerfarbiger Ring, der sich bei gelindem Schütteln verbreitert. Die Ester geben dieselbe Reaction. (Sehr schöne Reaction, gilt jedoch auch für Gallensäuren.)

Steht ein etwas grösseres Quantum Cholesterin zur Verfügung, so wird es durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Alkohol absolut. und Abpressen gereinigt und der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe liegt bei 145° (Unterschied von pflanzlichem Cholesterin, dem Phytosterin, welches eine ganz ähnliche Chloroform-Schwefelsäure-Reaction zeigt, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 133—136° liegt).

2. Der auf dem Filter bleibende Rückstand B wird einige Mal mit Aether gewaschen, der obere, noch etwas Cholesterin enthaltende Rand des Filters abgeschnitten, sodann das Filter mit verdünnter Salzsäure

1) Festschrift für E. Salkowski. 1904. S. 279.

(1 : 3) gefüllt, das Ablaufende mehrmals wieder aufgegossen.

3. Die abfiltrierte Lösung C enthält Calciumsalze, nachweisbar durch Zusatz von Ammoniak, Essigsäure, Ammoniumoxalat; mitunter Spuren von Kupfer, nachweisbar durch einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung: bräunliche Färbung bezw. Niederschlag von Kupferferrocyanid.

4. Der auf dem Filter bleibende Rückstand D wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction im Waschwasser gewaschen, dann das Filter im Trockenschrank getrocknet, in Stückchen geschnitten, diese im trocknen Kölbchen mit wenig Chloroform erwärmt, die braungelb gefärbte Lösung durch ein trockenes Filter filtriert.

Die Lösung enthält Bilirubin $C_{32}H_{36}N_4O_6$.

Einen Teil dieser Lösung überlässt man in einem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung. Mikroskopische Untersuchung des Verdampfungsrückstandes: kleine mangelhaft ausgebildete, langgezogene rhombische Tafeln oder undeutlich krystallinische Körnchen von Bilirubin (nicht zu verwechseln mit etwa noch vorhandenen Cholesterinkrystallen!). Aufgiessen eines Tropfens salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure vom Rande her: Farbenspiel der Gmelin'schen Reaction (siehe das Kapitel „Harn", Abschnitt Gallenfarbstoff). Das Bilirubin ist dem Hämatoporphyrin (S. 128), welches keine ausgeprägte Gmelin'sche Reaction gibt, isomer.

Den grösseren Teil der Lösung schüttelt man mit einer schwachen Lösung von Natriumcarbonat: der Farbstoff geht in die alkalische Lösung über, während das Chloroform sich mehr oder weniger vollständig entfärbt (Unterschied vom im Eidotter, Corpus luteum, manchen Cysten, Blutserum, Palmfett, Blumenblättern vorkommenden Lutein, welches aus der Chloroformlösung beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung nicht in die alkalische Lösung übergeht).

Die abgetrennte alkalische Lösung lässt man an der Luft stehen: sie färbt sich allmählich grün unter Bildung von Biliverdin $C_{32}H_{36}N_4O_8$ (Sauerstoffaufnahme).

Kapitel X: ***Untersuchung des Harns.***

I. Allgemeine Eigenschaften.

Farbe, klare oder trübe Beschaffenheit, Prüfung der Reaction mit Lacmuspapier, Bestimmung des specifischen Gewichts mit dem Urometer. — Stehenlassen einer Probe.

II. Verhalten zu Reagentien.

Man versetzt kleine Proben mit folgenden Reagentien:

1. Natronlauge: Trübung, Ausscheidung von Erdphosphaten, die sich namentlich beim Erwärmen zusammenballen und am Boden absetzen, sie erscheinen stets wenig gefärbt; beim Stehenlassen auch Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat.

2. Zusatz von Salzsäure: Dunkelfärbung, namentlich beim Erwärmen, mitunter deutliche Rotfärbung; beim Stehenlassen krystallinische Ausscheidung von Harnsäure.

3. Beim Kochen bleibt der Harn in der Regel klar, seine Reaction sauer; nicht selten aber wird er trüb unter Ausscheidung von Calciumphosphat. Die Reaction ist dabei bald neutral, bald alkalisch. Die Trübung löst sich leicht beim Zusatz weniger Tropfen Essigsäure, während eine, äusserlich ganz ebenso erscheinende, von Eiweiss herrührende Trübung bleibt.

4. Chlorbaryum: Weisser Niederschlag von Baryumphosphat und -sulfat; bei Zusatz von Salzsäure löst sich der phosphorsaure Baryt auf, die Menge des Niederschlages nimmt merklich ab.

5. Silbernitrat: Weisser Niederschlag von Chlorsilber und phosphorsaurem Silber; bei Zusatz von Salpetersäure löst sich das letztere auf, Chlorsilber bleibt.

6. Bas. Bleiacetat (Bleiessig): Dicker Niederschlag, der hauptsächlich Chlorblei, phosphorsaures Blei und schwefelsaures Blei enthält, sowie den grössten Teil des Farbstoffs. Das Filtrat ist farblos oder fast farblos. Die Fällung mit Bleiessig bezw. in manchen Fällen Bleiacetat findet vielfach Anwendung zur Entfärbung des Harns.

III. Darstellung von Harnstoff.

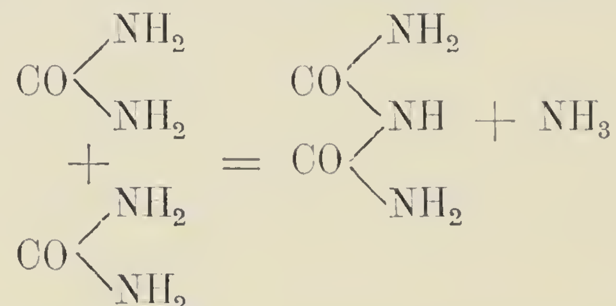
200—300 ccm Hundeharn oder das Doppelte menschlichen Harns werden mit Barytmischung (1 Volumen gesättigte Baryumnitratlöung, 2 Volumen Barytwasser) so lange gefällt, bis eine Probe des Filtrates mit Barytmischung keinen Niederschlag mehr gibt, von dem entstandenen Niederschlag von Baryumphosphat und -sulfat abfiltriert, einmal nachgewaschen (der Filterrückstand kann fortgeworfen werden) und zuerst auf freiem Feuer, dann, wenn das Volumen etwa nur noch 200 ccm beträgt, auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft, mit etwa 150 ccm Alkohol gefällt, nach halbstündigem Stehen von dem aus Salzen und Extractivstoffen bestehenden Niederschlag abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad möglichst vollständig verdampft und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Salpetersäure oder etwas mehr durchgerührt. Der entstandene salpetersaure Harnstoff wird, am besten am nächsten Tage, abfiltriert, ein wenig mit kalter Salpetersäure gewaschen und auf einer Tonplatte oder auf Filtrierpapierunterlage getrocknet Zur Ueberführung des salpetersauren Harnstoffs in Harnstoff wird der salpetersaure Harnstoff in einer Schale mit Wasser übergossen, dann messerspitzweise Baryumcarbonat hinzugefügt, gut durchgerührt, erwärmt und solange mit dem Zusatz von Baryumcarbonat fortgefahren, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, dann filtriert und einmal nachgewaschen. Die meistens gelblich gefärbte Lösung wird durch Erwärmen mit etwas Knochenkohle entfärbt, wiederum filtriert. Nunmehr handelt es sich noch um die Trennung des Harnstoffs von dem entstandenen Baryumnitrat. Dies geschieht durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, in welchem sich nur Harnstoff, Baryumnitrat dagegen nicht löst. Die alkoholische Lösung wird filtriert und eingedampft. Der Rückstand liefert eine Krystallisation von Harnstoff. Derselbe wird am nächsten Tage zwischen Papier abgepresst und zur Reinigung noch einmal aus wenig Alkohol absolut. (im Kolben erwärmt) umkrystallisiert.

Harnstoff, Urea, $CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$ das Amid der Kohlensäure, daher auch „Carbamid“ genannt, krystallisiert in

langen quadratischen Säulen, bei schneller Ausscheidung in Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (bei 100° in jedem Verhältnis) weniger leicht, jedoch immer noch reichlich, in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether, nicht fällbar durch Metallsalze, ausser durch Mercurinitrat.

Reactionen des Harnstoffs.

1. Eine Probe wird in einem trocknen Reagensglas erhitzt: Schmelzung, Sublimat von kohlensaurem Ammon, starker Ammoniakgeruch; man erhitzt solange, bis die Schmelze eben wieder fest zu werden beginnt. (Das Wiederfestwerden beruht auf der Bildung von Cyanursäure.) Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich Biuret.



Das Biuret gibt eine charakteristische Reaction. Man löst die Schmelze in Wasser unter Zusatz von Natronlauge, setzt dann vorsichtig Kupfersulfatlösung hinzu: Das entstehende Kupferoxydhydrat löst sich zu einer intensiv rotviolet gefärbten Flüssigkeit (Biuret-Reaction).

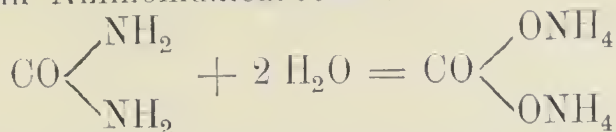
2. Man wiederholt die Schmelzung, setzt sie jedoch solange fort, bis die ganze Masse wieder festgeworden ist, löst nach dem Erkalten in Wasser und Natronlauge und säuert vorsichtig mit Salzsäure an: Ausscheidung von Cyanursäure $C_3O_3N_3H_3$.

3. Einige Krystalle von Harnstoff löst man in einem Uhrglase in einigen Tropfen Wasser, setzt etwas concentrierte Oxalsäurelösung hinzu: Ausscheidung von oxalsaurem Harnstoff $(CON_2H_4)_2, C_2H_2O_4 + H_2O$. Mikroskopisch zu untersuchen.

4. Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung von Salpetersäure statt Oxalsäure: Salpetersaurer Harnstoff CON_2H_4, HNO_3.

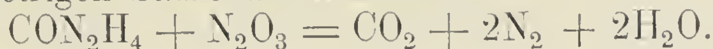
5. Man erhitzt etwas Harnstoff mit Natronlauge:

starke Ammoniakentwicklung unter Uebergang des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat:



$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O = CO\begin{matrix}\diagup ONH_4\\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$$

6. Ein kleiner Tropfen Quecksilber wird mit Salpetersäure erwärmt, dann etwas Harnstoff hinzugeschüttet: lebhaftes Aufschäumen unter Entwickelung eines farblosen geruchlosen Gases: Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff; die Reaction beruht auf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnstoff:



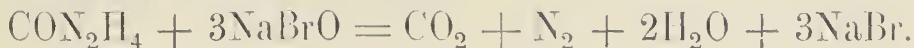
$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Fig. 7.



Salpetersaurer Harnstoff.

7. Man setzt zu Bromwasser im Reagensglas etwas Natronlauge hinzu. Dabei bildet sich u. A. auch Natriumhypobromit NaBrO. Setzt man zu der Mischung etwas Harnstofflösung, so entwickelt sich Stickstoff unter lebhaftem Aufschäumen, während die gleichzeitig gebildete Kohlensäure absorbiert bleibt:



$$CON_2H_4 + 3NaBrO = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

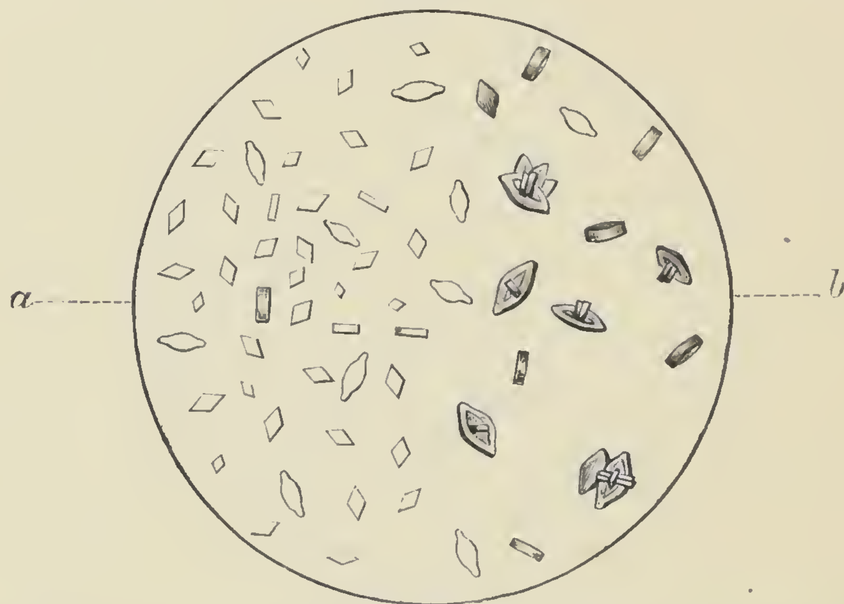
IV. Darstellung von Harnsäure $C_5N_4H_4O_3$.

a) Aus Harn. 500 ccm Harn versetzt man mit 50 ccm Salzsäure und lässt 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen; filtriert, wäscht mit Wasser nach. Mikroskopische

Untersuchung. Das Filtrat wird mit Ammoniak annähernd neutralisiert, dann mit Magnesiamischung versetzt, filtriert, zum Filtrat etwas Silbernitratlösung hinzugesetzt: Niederschlag einer Doppelverbindung der Harnsäure (welche der Fällung mit Salzsäure entgangen war) mit Silber und Magnesium. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser suspendiert, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelsilber abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft, Salzsäure hinzugesetzt: Ausscheidung von Harnsäure (siehe die quantitative Bestimmung der Harnsäure).

b) Aus Schlangenexcrementen oder Guano. 50 g Guano fein zerrieben, mit 500 Wasser und 100 ccm

Fig. 8.



Harnsäure: bei a durch Salzsäurezusatz aus harnsaurem Alkali, bei b aus Harn spontan abgeschieden.

Natronlauge zum Sieden erhitzt (starkes Schäumen!) und einige Zeit darin erhalten unter Ersatz des Verdampfenden durch heisses Wasser — dabei entwickelt sich reichlich Ammoniak, die Operation ist daher unter dem Abzug vorzunehmen —, bis der grösste Teil sich gelöst hat, dann filtriert. Das Filtrat giesst man in etwa 300 ccm in einer Schale befindlicher und zum Sieden erhitzter verdünnter — 20procentiger — Schwefelsäure, erhitzt weiter, bis die Flüssigkeit stark zu stossen beginnt und sich ein krystallinischer Bodensatz abscheidet. Man überzeugt sich durch mikroskopische Untersuchung des-

selben, dass er kein amorphes harnsaures Natron beigemischt enthält. Ist dieses der Fall, so muss man noch mehr Säure hinzusetzen und weiter erhitzen unter starkem Umrühren. oder auf dem Wasserbad. Man lässt erkalten, filtriert. wäscht mit Wasser so lange nach. bis eine Probe des Filtrats sich mit Chlorbaryum nicht mehr oder nur noch ganz leicht trübt. lässt das Filter auf einer Papierunterlage absaugen.

Steht Schlangenharn, sog. -Excremente, zur Verfügung, so genügen 10 g derselben und 20 ccm Natronlauge.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. Krystallinisches Pulver, äusserst schwer löslich in Wasser (in 1800 T. heissen, 39 500 T. kalten Wassers), unlöslich in Alkohol.

Reactionen der Harnsäure.

1. Man bringt eine kleine Quantität Harnsäure nebst etwas Wasser auf den Objectträger und lässt Natronlauge oder Piperazinlösung (10 proc.) zufliessen: die Krystalle lösen sich auf. Ist die Auflösung ganz oder zum grössten Theil erfolgt, so lässt man Salzsäure zufliessen: die Harnsäure scheidet sich in charakteristischen spindelförmigen Krystallen aus: mikroskopische Untersuchung.

2. Murexidprobe. Eine sehr kleine Quantität übergiesst man auf einem Porzellantiegeldeckel mit einigen Tropfen Salpetersäure, löst durch Erwärmen auf und verdampft vorsichtig unter Vermeidung zu starker Erhitzung: es bleibt ein gelber bis roter Rückstand. Man lässt erkalten und befeuchtet denselben mit äusserst wenig Ammoniak: purpurrote Färbung durch Bildung von Murexid. Nunmehr setzt man etwas Natron hinzu: tiefblaue Färbung. Erwärmt man nun nochmals, so wird die Färbung blasser und verschwindet noch vor dem Eintrocknen vollständig. Benetzt man den noch heissen purpurroten Rückstand oder den blauen Rückstand mit einigen Tropfen Wasser, so löst er sich zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Dampft man dieselbe durch Erhitzen auf einer kleinen Flamme ein, so stellt sich die Reaction nicht wieder her, weil das Murexid leicht zerstörbar ist (Unterschied von der Reaction der Xanthinbasen, namentlich des Guanins).

3. Man löst etwas Harnsäure in Lösung von Natriumcarbonat und betupft damit einen Papierstreifen, welcher

mit einer Lösung von Silbernitrat getränkt ist: es entstehen sofort Flecke von reduciertem Silber, je nach der Menge der gelösten Harnsäure von gelbbrauner bis tiefschwarzer Färbung.

4. Versetzt man dagegen die obige Lösung mit sog. Magnesiamischung (Lösung von Magnesiumhydroxyd in Ammoniak + Chlorammonium) und setzt dann Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich eine Doppelverbindung: harnsaures Silber-Magnesium als gelatinöser Niederschlag aus.

5. Man löst etwas Harnsäure in Wasser + Natronlauge, setzt etwas Fehling'sche Lösung hinzu und erwärmt: es scheidet sich weisses harnsaures Kupferoxydul oder wenn die Quantität des Kupfers im Verhältnis zur Harnsäure gross genug ist, rotes Kupferoxydul aus. Diese Reaction ist wichtig, weil sie zeigt, dass bei Anstellung der Trommer'schen Probe mit normalem Harn die reducierende Wirkung der nie fehlenden Harnsäure sich geltend machen muss.

Von den Reactionen ist die Silberfällung besonders wichtig zur Isolierung der Harnsäure, die Murexidprobe zum definitiven Nachweis. Nicht in allen Fällen gibt der Harn mit Salzsäure eine Ausscheidung von Harnsäure, zum Nachweis muss man dann das Silberverfahren anwenden.

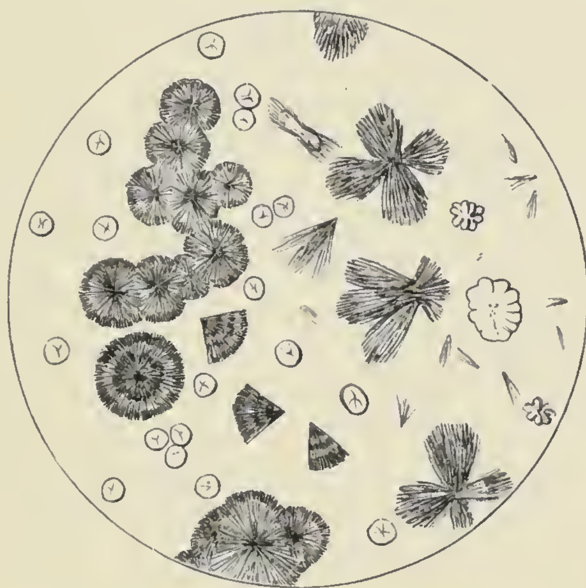
V. Nachweis des Kreatinins $C_4H_7N_3O$.

240 ccm Harn werden durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch oder Ammoniak schwach alkalisiert, mit Chlorcalcium genau ausgefällt, auf 300 ccm aufgefüllt, gut gemischt, nach 15 Minuten durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat, das schwach alkalisch reagieren muss, werden 250 ccm abgemessen und anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad bis auf etwa 20 ccm eingedampft, mit etwa ebensoviel Alkohol absolutus durchgerührt, die Mischung in ein Messkölbchen von 100 ccm gebracht, mit Alkohol absolut. nachgespült und schliesslich damit bis zur Marke aufgefüllt. Man lässt bis zum nächsten Tage stehen, filtriert durch ein trockenes Filter und versetzt das Filtrat mit etwa 20 Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung. Nach 1—2 tägigem Stehen haben sich Krystalldrusen von Kreatininchlorzink $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$ ausgeschieden. Mikroskopische Untersuchung. Man filtriert und wäscht mit Alkohol nach.

Zur Identificierung dient die Weil'sche Reaction: Man verreibt das Kreatininchlorzink zum feinen Pulver, kocht eine kleine Quantität davon im Reagensglas mit Wasser, lässt erkalten, filtriert. Das Filtrat versetzt man zuerst mit einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung, dann mit etwas Natronlauge: tiefrote Färbung, welche schnell abblasst bis zu Strohgelb.

Man kann die Weyl'sche Reaction auch am Harn direct ausführen. Da der Harn aber öfters Aceton in

Fig. 9.



Kreatininchlorzink aus Harn.

merklicher Menge enthält und dieses eine ganz ähnliche Reaction gibt, so tut man gut, den Harn vor Anstellung der Reaction zum Sieden zu erhitzen, wodurch das Aceton entfernt wird, und wieder abzukühlen.

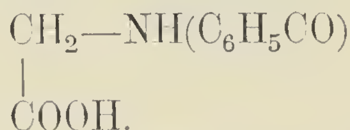
Ebenso ist direkt am Harn anzustellen Jaffe's Reaction mit Pikrinsäure: man versetzt den Harn mit etwas wässriger Pikrinsäurelösung, dann mit einigen Tropfen Natronlauge: tiefrote Färbung.

VI. Nachweis von Oxalsäure.

500 ccm nicht filtrierter Harn werden auf freiem Feuer bei kleiner Flamme auf etwa 150 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit 20 ccm Salzsäure versetzt, in einen Scheidetrichter gebracht und mit etwa dem gleichen Volumen alkoholhaltigen Aethers (9 Vol. Aether, 1 Vol.

Alkohol absolut.) geschüttelt, der Aetherauszug sorgfältig abgetrennt und durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert. Das Ausschütteln wird ebenso noch einmal wiederholt. Die vereinigten Aetherauszüge werden in einem trockenen Kolben abdestilliert. Die im Kolben bleibende Flüssigkeit giesst man in eine Schale, spült den Kolben einmal mit Alkohol, dann mit Wasser nach und erhitzt so lange auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Wasser, bis der Geruch nach Alkohol und Aether verschwunden ist. Die restierende wässrige Flüssigkeit, deren Volumen etwa 20 ccm betragen soll, lässt man erkalten, filtriert von sich ausscheidenden, harzigen Substanzen ab, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch, setzt 1—2 ccm 10procentige Chlorcalciumlösung hinzu und säuert mit Essigsäure an. Der entweder sofort oder erst allmählich entstehende weisse oder etwas gefärbte Niederschlag von oxalsaurem Kalk ist bei schneller Ausscheidung amorph, jedoch ganz homogen, bei langsamer Ausscheidung krystallinisch, zeigt dann jedoch häufig nicht octaëdrische, sondern die von Feser und Friedberger[1]) beschriebenen Formen (quadratische Prismen mit pyramidalen Endflächen).

VII. Hippursäure = Benzoylglycocoll $C_9H_9NO_3$ =



$$\begin{array}{l} CH_2—NH(C_6H_5CO) \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Ca. 300 ccm Pferdeharn mit Kalkmilch versetzt bis zur stark alkalischen Reaction, erwärmt (zur Entfernung von Phosphorsäure und eines Teils des Farbstoffs), filtriert, zur Sirupconsistenz eingedampft, mit Alkohol gefällt, filtriert, der Alkoholauszug verdunstet und nach völligem Erkalten mit Salzsäure stark angesäuert. Die Hippursäure scheidet sich als krystallinischer Brei aus. Derselbe wird abfiltriert (das Filtrat aufbewahrt), gewaschen, abgepresst, in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, durch Erwärmen mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert, eingedampft, durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, auf Filtrierpapierunterlage an der Luft getrocknet. Vorher wird eine Probe in feuchtem Zustand mikroskopisch untersucht. Erweist sie sich mit Benzoesäure (unregel-

1) Vgl. Maly's Jahresber. f. Tierchemie. Bd. 4, S. 231.

mässig gezackte Blättchen) verunreinigt, so behandelt man das trockene Säuregemisch mit Aether. Zur Erzielung grösserer Krystalle kann die Säure noch aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

Reactionen der Hippursäure.

1. Eine Probe wird im Reagensglas mit Wasser erhitzt: sie löst sich auf, beim Erkalten scheidet sich die Hippursäure in Nadeln wieder aus. Mikroskopische Untersuchung.

Fig. 10.



a Benzoesäure, b Hippursäure.

2. Eine Probe wird in einem unten geschlossenen Röhrchen erhitzt: die Hippursäure schmilzt zunächst ohne Zersetzung (Smp. 187°): bei stärkerem Erhitzen färbt sich die geschmolzene Masse rot, gibt ein Sublimat von Benzoësäure und entwickelt einen bittermandelartigen Geruch (Benzonitril C_6H_5CN und Blausäure CNH). Die Rotfärbung rührt von der Zersetzung des Glycocolls her. Nach dem Erkalten schneidet man das Röhrchen dicht unterhalb des Sublimats durch, stellt den oberen Teil in schwache Natriumcarbonatlösung, welche sich in einem Reagensglas befindet, und versetzt die erhaltene Lösung mit Salzsäure: Ausscheidung von Benzoësäure, mikroskopisch zu untersuchen.

3. Man dampft eine kleine Quantität der Krystalle mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ab, mischt den Rückstand mit etwas Sand, bringt ihn in ein Röhrchen und erhitzt stärker: es tritt bittermandelartiger Geruch auf, der auf der Bildung von Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ beruht (Lücke'sche Reaction). Dieselbe Reaction gibt auch die Benzoësäure und viele Säuren der aromatischen Reihe.

VIII. Phenol C_6H_5OH, Kresol C_7H_7OH.

Phenolschwefelsäure, Kresolschwefelsäure.

a) Phenol.

Strahlig krystallinische Masse (wenn vorher geschmolzen) oder lose Krystalle, mit wenig ($^1/_{10}$) Wasser eine ölige Flüssigkeit bildend. Schmelzpunkt 42°; leicht löslich in Aether, Alkohol, in 15 T. Wasser.

Reactionen des Phenols.

Lösung von 2 pCt. und 0,2 pCt. Die Reactionen werden parallel angestellt. Das im Folgenden angegebene Verhalten gilt für die 2 proc. Lösung.

1. Zusatz von Eisenchlorid: tiefblaue (amethystblaue) Färbung. Starke Säuren heben die Färbung auf. Die gleiche Reaction geben viele Phenolderivate z. B. die Salicylsäure.

2. Man setzt zu der Phenollösung etwa ein Viertel des Volumens Ammoniak, dann einige Tropfen Chlorkalklösung und erwärmt gelind, nicht bis zum Sieden: Blaufärbung resp. Grünfärbung.

3. Man setzt einige Tropfen Millon'sches Reagens hinzu und erhitzt zum Sieden: intensiv dunkelrote Färbung resp. ebenso gefärbter Niederschlag. Die Reaction ist bei 1 : 60000 noch sehr deutlich, jedoch tritt bei so grosser Verdünnung nur eine zarte Rosafärbung ein. Die gleiche Reaction geben fast alle Benzolderivate, welche eine Hydroxylgruppe im aromatischen Kern enthalten (O. Nasse).

4. Zusatz von Bromwasser bewirkt zuerst die Entstehung eines gelatinösen Niederschlags von Monobromphenol resp. Dibromphenol, welches durch einen sehr penetranten Geruch ausgezeichnet ist, bei weiterem Zusatz bildet sich gelblichweisses krystallinisches Tribrom-

phenol $C_6H_2Br_3OH$. In verdünnten Lösungen ensteht dasselbe sofort. Bei grossem Ueberschuss von Brom bildet sich Tribromphenolbrom (nach neueren Angaben ist dieser Niederschlag Tetrabromchinon).

Von den Reactionen sind 3. und 4. die feinsten und am meisten angewendet.

Aus dem Harn bekommt man nach Gebrauch von Phenol dieses selbst; der Pferdeharn und pathologische Harn enthält, wenigstens ganz überwiegend, nicht Phenol, sondern Kresol. Die Reactionen des Kresols (Parakresol, welches dem Orthokresol und Metakresol gegenüber vorwaltet) sind denen des Phenols ähnlich, jedoch weniger schön, die Färbung mit Eisenchlorid nicht blau, sondern schmutzig grau. Zum Teil hängt dieses davon ab, dass das Kresol in Wasser weit weniger löslich ist, als das Phenol.

b) Phenolschwefelsäure resp. Kresolschwefelsäure. Nachweis von Phenol im Harn.

Phenol und Kresol finden sich nie als solche im Harn, sondern stets in Form der sogenannten gepaarten oder gebundenen Schwefelsäuren oder Aetherschwefelsäuren, welche selbst wiederum stets als Kaliumsalz



$$SO_2\langle{}^{OC_6H_5}_{OK} \quad \text{resp.} \quad SO_2\langle{}^{OC_7H_7}_{OK}$$

im Harn enthalten sind, ausserdem auch in Form gepaarter Glucuronsäuren. Zur Isolierung resp. zum Nachweis müssen die gepaarten Schwefelsäuren gespalten werden. Dies geschieht durch Erhitzen mit Salzsäure.

1. Nachweis im Pferdeharn. Die Mutterlauge von der Darstellung der Hippursäure wird auf 200 ccm gebracht und destilliert; man destilliert etwa $^3/_4$ ab. Das Destillat zeigt den charakteristischen Geruch nach Parakresol. Es enthält häufig etwas Benzoësäure in krystallinischer Form.

Ein Teil dient zur Anstellung der Reactionen, der Rest wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisiert und im Scheidetrichter mit wenig Aether geschüttelt, der Aether abgetrennt und verdunstet: es hinterbleibt ein Gemisch von Kresol mit wenig Phenol.

2. Nachweis im menschlichen Harn. 200 ccm werden mit 50 ccm Salzsäure versetzt und so lange

destilliert, bis kleine Proben des Destillates mit Bromwasser keine Trübung mehr zeigen. Handelt es sich um Nachweis sehr kleiner Mengen (im normalen Harn), so werden 500 ccm Harn vorher bei durch Natriumcarbonat alkalisch erhaltener Reaction eingedampft, der Rückstand mit $1/5$ des Volumens Salzsäure versetzt und destilliert (J. Munk).

Statt der umständlichen Methode der Destillation kann man, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob viel Carbolsäure von Verbänden etc. her resorbiert ist, auch ein abgekürztes Verfahren anwenden, welches auf der spaltenden und nitrierenden Wirkung der Salpetersäure beruht. Man mache dabei stets einen Parallelversuch mit normalem Harn.

Man versetzt den Harn im Reagensglas mit etwas Salpetersäure, erhitzt zum Sieden: es tritt bittermandelartiger Geruch auf, (Bildung von flüchtigem Orthonitrophenol); nach völligem Erkalten setzt man Bromwasser hinzu: mehr oder weniger starke Trübung resp. Niederschlag von Nitrotribromphenol. Normaler Harn, ebenso behandelt. bleibt entweder klar oder gibt eine leichte Trübung. Eine zweite Probe alkalisiert man nach dem Erhitzen mit Salpetersäure mit Natronlauge: orangerote Färbung durch das gebildete Nitrophenolnatrium.

IX. Brenzcatechin (Pyrocatechin) $C_6H_4(OH)_2$.

Reactionen an der wässrigen Lösung (0,1 g: 25—50), des käuflichen Präparates.

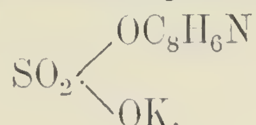
1. Vorsichtiger Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung: Grünfärbung. Setzt man nun eine Spur Ammoniak hinzu oder besser eine Spur Weinsäure und alsdann Ammoniak, so geht die grüne Farbe in Violet über. Ansäuern mit Essigsäure ruft die grüne Farbe wieder hervor.

2. Man versetzt die Lösung mit etwas Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Silbernitrat, es tritt fast augenblicklich Reduction zu metallischem Silber ein.

3. Bei Zusatz von Natronlauge färbt sich die Lösung unter Sauerstoffaufnahme von der Oberfläche her erst grün, dann braun und schwarz, besonders beim Schütteln.

4. Durch essigsaures Blei wird das Brenzcatechin gefällt, das Filtrat gibt keine Reactionen mehr.

X. Indigblau. Indican=Indoxylschwefelsaures Kali



a) Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

1. Man erhitzt etwas feingepulverten käuflichen Indigo ausgebreitet in einer Porzellanschale oder in einer Metallschale vorsichtig. Die Oberfläche bedeckt sich mit einem Haufwerk purpurfarbener Krystalle von Indigoblau.

2. Man erhitzt eine Probe im trockenen Reagensglas. Das Glas erfüllt sich mit purpurfarbigem Dampf, ähnlich dem Joddampf. Ein Teil des Indigo verkohlt, ein anderer sublimiert; dabei geht jedoch stets ein Anteil in das isomere Indigorot über (Rosin).

3. Man erhitzt eine Probe mit Chloroform: blaue Lösung.

4. Man erhitzt eine Probe mit concentrierter Schwefelsäure, lässt völlig erkalten, giesst dann in Wasser: blaue Lösung von Indigoblauschwefelsäure und Phoenicinschwefelsäure. Dieselbe wird filtriert und spectroskopisch untersucht: starker Absorptionsstreifen zwischen C und D, mehr nach D.

b) Nachweis von Indican.

1. Jaffe'sche Indicanprobe. Man versetzt den Harn mit dem gleichen Volumen Salzsäure, dann tropfenweise unter fortdauerndem Umschütteln mit verdünnter Chlorkalklösung (1 : 20). Setzt man dann etwa 1 ccm Chloroform hinzu und schüttelt gelind, so färbt sich das Chloroform blau unter Aufnahme des abgespaltenen Indigoblau's. Die Quantität des Chlorkalks ist schwer zu bemessen, ein Ueberschuss kann Indigoblau oxydieren, die Reaction verläuft in jedem Falle langsam und erfordert einiges Abwarten. — Indicanreiche Harne färben sich direct grün, selbst blau, indicanärmere tun dieses nicht. Häufig tritt statt bläulicher, violette Färbung ein, welche von Chloroform nicht aufgenommen wird. Sie beruht nach Rosin auf Indigorot oder auf Uroroseïn. Normaler Harn färbt sich in der Regel violett bis rotviolett, gibt jedoch an Chloroform etwas Indigoblau ab. Stark gefärbte Harne, z. B. icterische, sind vor Anstellung der Reaction durch Zusatz von wenig Bleiessig zu entfärben und zu filtrieren.

2. Indicanprobe nach Obermayer. Der Harn wird mit nicht zu viel Bleizuckerlösung oder Bleiessig ausgefällt, durch ein trockenes Filter filtriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, welche in 1000 Teilen 2—4 Teile Eisenchlorid enthält, 1—2 Minuten stark durchgeschüttelt. Das Eisenchlorid hat den Vorzug, dass ein Verlust an Indigoblau durch Oxydation nicht stattfinden kann.

Bei jodkaliumhaltigen Harnen entsteht eine Complication dadurch, dass bei Anstellung der Probe auch Jod in das Chloroform übergeht. Man setzt in diesem Falle nachträglich etwas Natriumthiosulfat (in Wasser gelöst) hinzu, (Frenkel, Berl. klin. Wochenschr. 1896. No. 37) oder einfacher nach Hofmeister Natronlauge.

XI. Urobilin

von Jaffe im Harn entdeckt (Fieberharn, Stauungsharn). Nachweis:

1. Eine Harnprobe wird spectroskopisch untersucht: stark urobilinhaltige Harne zeigen oft direct den charakteristischen Absorptionsstreifen an der Grenze von Grün und Blau zwischen den Linien b und F (siehe die Spectraltafel No. 7). Mitunter ist die Absorption deutlicher, wenn man einen Tropfen Salzsäure hinzusetzt. Nicht selten ist die Lichtabsorption so stark, dass man den Harn mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnen muss, um einen deutlichen Absorptionsstreifen zu erhalten.

2. Eine zweite Probe versetzt man mit Ammoniak, filtriert nach einigen Minuten von dem entstandenen Phosphatniederschlag ab und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Chlorzinklösung: bei starkem Urobilingehalt bemerkt man grüne Fluorescenz, die spectroskopische Untersuchung zeigt fast denselben Absorptionsstreifen (etwas näher an b).

3. 10—20 ccm Harn säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an, schüttelt dann gelind mit 5—10 ccm Amylalkohol. Der Amylalkoholauszug wird spectroskopisch untersucht. Nach Zusatz einiger Tropfen Chlorzinklösung (1 g $ZnCl_2$ in 100 ccm ammoniakalischen Alkohol) zeigt der Auszug Fluorescenz (Nencki und Rotschy).

4. Eine vierte Probe versetzt man im Reagensglas mit einigen ccm Chloroform, mischt wiederholt durch

unter Vermeidung von zu starkem Schütteln, trennt das Chloroform ab und versetzt es mit einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung, etwaige Trübung ist durch Zusatz von Alkohol absolut. aufzuhellen: das Chloroform färbt sich rosenrot mit grüner Fluorescenz [E. Wirsing[1])].

5. Stark urobilinhaltige Harne geben mit Natronlauge + Kupfersulfat Biuret-Reaction (Verwechslung mit Albumosen oder Pepton!).

Ist das Urobilin so nicht nachweisbar, so verfährt man folgendermassen:

1. 200 ccm Harn fällt man mit bas. Bleiacetat völlig aus, filtriert ab, wäscht ein Mal mit Wasser nach, trocknet den Niederschlag bei gelinder Wärme, zerreibt ihn in der Reibschale mit Alkohol und 5 g Oxalsäure, lässt 12 bis 24 Stunden stehen und filtriert (nimmt man Alkol absol., so ist das Trocknen des Niederschlages entbehrlich, es genügt dann, ihn auf Filtrierpapierunterlage gut absaugen zu lassen). Eine Portion des Filtrats macht man mit Ammoniak alkalisch, filtriert von dem ausfallenden oxalsauren Ammon ab und setzt einen Tropfen Chlorzinklösung hinzu: grüne Fluorescenz, Absorptionsstreifen. Nicht selten aber treten diese Erscheinungen nicht deutlich ein, dann schüttelt man das alkoholische Filtrat zur Reinigung im Schütteltrichter mit etwa 20 ccm Chloroform und so viel Wasser, dass das Chloroform sich gut absetzt. Man trennt dasselbe ab, filtriert durch ein trockenes Filter, untersucht spectroskopisch vor und nach Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Chlorzinklösung.

Der Harn darf vor der Untersuchung nicht zu lange gestanden haben, da das Urobilin beim Stehen in eine Modification übergeht, welcher die wesentlichsten Eigenschaften des Urobilins fehlen. Dies geschieht selbst bei stark urobilinhaltigen Harnen.

2. 50 ccm Harn werden mit ebensoviel vollkommen reinem Aether, der weder Alkohol noch Säure enthalten darf, sanft durchgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand in 2—3 ccm Alkohol absol. aufgenommen. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz und den Absorptionsstreifen. Ihre Farbe ist auffallender Weise oft rein gelb.

---

1) Verhandl. der Würzb. phys-med. Gesellsch. N.-F. XXVI. No. 3.

XII. Nachweis des nicht oxydierten Schwefels.

Man übergiesst in einem Schälchen ein Stückchen Zink mit Salzsäure, lässt die Säure einige Zeit einwirken, giesst dann die Salzsäure ab und spült das Zink mit Wasser ab. Man bringt dann das Zink in ein Kölbchen, giesst ca. 50 ccm Harn und soviel Salzsäure hinzu, dass sich Wasserstoff entwickelt und klemmt mittelst eines nicht ganz schliessenden Korks im Halse des Kolbens einen mehrfach zusammengelegten, mit Bleisubacetatlösung getränkten und abgedrückten Streifen Fliesspapier fest. Derselbe bräunt resp. schwärzt sich nach einiger Zeit durch Bildung von Schwefelblei. Nur der neutrale Schwefel des Harns gibt mit nascierendem Wasserstoff Schwefelwasserstoff, nicht die Schwefelsäure oder Aetherschwefelsäure.

XIII. Nachweis von Pepsin.

Man teilt den zu untersuchenden Harn — etwa 50 ccm — in 2 gleiche Teile, erhitzt die eine Hälfte im Kölbchen bis zum Sieden und lässt erkalten; die zweite Hälfte wird nicht erhitzt. Zu jeder der beiden Portionen setzt man 5—6 Tropfen Salzsäure. 10 ccm des so vorbereiteten Harns werden im Reagensglas mit einer Fibrinflocke versetzt und bei 40° digeriert. Man setzt zweckmässig von jeder Harnportion zwei Proben an. In der nicht gekochten Portion löst sich die Fibrinflocke auf, und zwar je nach dem Pepsingehalt in längerer oder kürzerer Zeit, in der gekochten nicht, der nicht erhitzte Harn gibt dann nach dem Neutralisieren mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, Aufkochen und Filtrieren Biuretreaction, der gekochte nicht.

XIV. Nachweis von Eiweiss.

1. Man erhitzt eine Probe des klaren, vorher filtrierten Harns zum Sieden. Bleibt er dabei klar und seine Reaction sauer, so ist kein Albumin darin. Wird er trüb, so kann die Trübung entweder auf Ausscheidung von Albumin oder von Calciumphosphat beruhen. Zur Entscheidung säuert man ganz leicht mit Essigsäure an: wird der Harn dabei klar, so bestand die Trübung aus Calciumphosphat und der Harn ist frei von Albumin, bleibt die Trübung dagegen und ballt sie sich beim

Stehen zusammen, so ist der Harn eiweisshaltig. Ein Zweifel kann nur entstehen, wenn die bleibende Trübung gleichmässig und sehr gering ist. In diesem Falle kann sie auf einem Gehalt des Harns an Mucin oder Nucleoalbumin beruhen. Dieses ist anzunehmen, wenn sich der Harn direct oder nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser beim Ansäuern mit Essigsäure schon in der Kälte trübt. Ist der Harn beim Kochen klar geblieben, reagiert aber stark alkalisch — ein seltener Fall —, so kann er Eiweiss enthalten, auch in diesem Falle gibt Zusatz von Essigsäure die Entscheidung.

2. Statt der Essigsäure kann zum Ansäuern des gekochten Harns ebenso Salpetersäure benutzt werden.

3. a) Man versetzt den Harn mit einem Drittel seines Volumens Salpetersäure. Bleibt er dabei klar (die Trübung tritt bei Spuren von Eiweiss erst allmälig ein), so ist er eiweissfrei, wird er trüb, so kann die Trübung aus Eiweiss bestehen oder aus harnsauren Salzen, Albumose, Harzsäuren nach Gebrauch von Balsamen oder Sandelholzöl. Bleibt die Trübung beim Erwärmen bestehen, so besteht sie aus Eiweiss. b) Die Probe mit Salpetersäure ohne Erhitzen kann auch als sog. Ringprobe angestellt werden (Heller'sche Probe); man unterschichtet den Harn vorsichtig mit Salpetersäure. Bei Gegenwart von Eiweiss entsteht an der Berührungsstelle eine ziemlich gut abgegrenzte Trübung. Auch hierbei können die oben erwähnten Körper Irrtümer veranlassen.

4. Man setzt ein Drittel Volumen concentrierter Chlornatriumlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an bis zur deutlich sauren Reaction und erhitzt zum Sieden. Trübung resp. Niederschlag zeigt Eiweiss an.

5. Man säuert mit Essigsäure an und setzt einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu: Trübung beweist Eiweiss. (Sehr feine Reaction kann jedoch auch bei Albumosegehalt eintreten.)

Das ausgefällte Eiweiss kann, abfiltriert und ausgewaschen, zu Farbenreactionen dienen (siehe S. 83).

Sämtliche Reactionen setzen voraus, dass der Harn keinen durch Essigsäure fällbaren Eiweisskörper enthält. Ist es der Fall, so muss derselbe vorher entfernt werden. Zu dem Zweck verdünnt man den Harn mit destilliertem Wasser und setzt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu. Die Grösse des Wasserzusatzes richtet sich

nach dem specifischen Gewicht des Harns. Man setzt soviel Wasser hinzu, dass das berechnete spec. Gewicht 1007—1008 sein würde; sehr dünne Harne brauchen also gar nicht verdünnt zu werden. Man lässt bis zum nächsten Tage bei kühler Zimmertemperatur stehen (ev. im Eisschrank), filtriert.

Die Untersuchung auf Globulin und Albumin wird wie beim Blutserum ausgeführt (S. 131), der Harn wird vorher mit Ammoniak alkalisiert.

XV. Nachweis von Albumosen (sog. Pepton).

Der Nachweis der Albumosen (Pepton) beruht auf der vorgängigen Ausfällung mit Phosphorwolframsäure nach Hofmeister und Anstellung der Biuret-Reaction mit dem Niederschlag, nachdem man die Albumosen durch Baryt oder — einfacher — durch Natronlauge in Freiheit gesetzt hat: Eine Complication bildet dabei das Urobilin, welches bei der Fällung mit Phosphorwolframsäure mit niedergerissen wird und gleichfalls Biuretreaction gibt. Bei irgend starkem Urobilingehalt muss daher das Urobilin vor Anstellung der Reaction aus dem Niederschlag entfernt werden — am einfachsten mit Alkohol absolutus — bei urobilinarmen kann dieses allenfalls entbehrt werden. Auch in den Einzelheiten kann man etwas verschieden vorgehen. Für urobilinarme und nicht stark gefärbte Harne reicht das Verfahren 1 aus.

1. 50 ccm Harn (zur Einübung nehme man Harn mit 0,25 bis 0,5 pM. käuflichem Pepton) werden in einem Bechergläschen mit einigen ccm Salzsäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt[1]), dann auf dem Drahtnetz erwärmt. In wenigen Augenblicken zieht sich der Niederschlag zu einer am Boden des Glases haftenden harzartigen Masse zusammen. Sobald dieses geschehen, giesst man die überstehende, fast ganz klare Flüssigkeit so vollständig wie möglich ab und spült die harzige, bröcklig werdende Masse 2 mal mit destilliertem Wasser ab, was sich bei einiger Vorsicht leicht, fast ohne Verlust ausführen lässt. Man übergiesst den Niederschlag wieder mit einigen ccm Wasser und löst ihn durch Zusatz von Natronlauge. Die zunächst meistens tiefblaue Lösung wird auf dem Draht-

1) Völlige Ausfällung ist nicht erforderlich, sogar unzweckmässig.

netz erwärmt, bis die Färbung verschwunden ist, dann in ein Reagensglas gegossen, abgekühlt und vorsichtig mit alkalischer Kupfersulfatlösung (s. S. 129) versetzt. Die Farbe ist nicht immer rein violet, sondern oft nur schmutzig-rötlich, selbst gelbrot. Man kommt oft auch schon mit 10—15 ccm Harn aus. Ist der Harn eiweisshaltig, so wird er mit Natriumacetat und soviel Eisenchlorid versetzt, dass die Flüssigkeit blutrote Farbe hat, die saure Reaction durch Zusatz verdünnter Natronlauge bis zur neutralen oder ganz schwach sauren abgestumpft, zum Sieden erhitzt. Das Filtrat darf mit Essigsäure + Ferrocyankalium weder Trübung noch Blaufärbung geben (geringe Blaufärbung ist schwer auszuschliessen und ohne Bedeutung). Ist der Harn mucinhaltig resp. nucleoalbuminhaltig, so fällt man ihn mit wenig neutralem Bleiacetat, sodass ein dichter flockige Niederschlag entsteht, und fällt dann entweder gleich mit Phosphorwolframsäure oder behandelt ihn erst noch mit Ferrichlorid und Natriumacetat, letzteres jedenfalls, wenn der Harn auch Eiweiss enthält. — Für Tierharne ist die vorgängige Behandlung mit essigsaurem Blei in jedem Falle zweckmässig.

2. Für urobilinreiche Harne hat v. Aldor[1]) dieses Verfahren modificiert: 6, 8 bis 10 ccm Harn mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt und centrifugiert, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol absolutus übergossen und wieder centrifugiert. Dies so oft wiederholt, bis der Alkohol ganz farblos bleibt, dann der Niederschlag in Wasser suspendiert, durch Zusatz von Natronlauge gelöst u. s. w. Steht eine Centrifuge nicht zur Verfügung, so kann man die Behandlung mit Alkohol auch ohne diese, ev. auf dem Filter ausführen. Man untersuche in jeden Fall die fertige Probe spectroskopisch, sie darf keinen Urobilinstreifen zeigen.

3. Verfahren von Bang[2]). 10 ccm Harn werden mit 8 g Ammonsulfat erhitzt und einige Secunden gekocht. Die noch heisse Flüssigkeit wird $^1/_2$—1 Minute centrifugiert und von dem Bodensatz getrennt. Aus dem letzteren wird das Urobilin durch Extraction mit Alkohol entfernt. Den Rückstand schlemmt man in wenig Wasser auf, er-

1) Berliner klinische Wochenschr. 1899. No. 35 und 36.

2) Skandinav. Arch. f. Physiol. Bd. 8. S. 271 und Berlin. klin. Wochenschr. 1898.

hitzt zum Sieden und filtriert, wenn nötig (falls Eiweiss vorhanden war). Aus dem Filtrat entfernt man etwa noch vorhandenes Urobilin durch Schütteln mit Chloroform. Die wässrige Lösung dient zur Anstellung der Biuretprobe (mit starker Natronlauge!). Die vorherige Entfernung von Eiweiss und mucinähnlicher Substanz ist bei diesem Verfahren nicht nötig.

4. Grösseren Gehalt an primären Albumosen (0,3 käufliches Pepton auf 100 ccm Harn) erkennt man auf folgendem Wege: Man säuert den Harn mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction an, setzt das gleiche Volumen concentrierte Kochsalzlösung hinzu: Trübung, welche beim Erhitzen sich aufhellt, beim Erkalten wiederkehrt.

XVI. Traubenzucker, d-Glucose $C_6H_{12}O_6$.

Auch Harnzucker, Dextrose genannt, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer löslich in absolutem. Schmelzpunkt des wasserfreien Traubenzuckers[1]) 146°. Die Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend.

1. Eine Probe wird im trockenen Reagensglas vorsichtig erhitzt. Der Traubenzucker schmilzt unter Gelbfärbung, stärker erhitzt färbt sich die Schmelze dunkelbraun. Eigentümlicher Geruch: sog. Caramelgeruch. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser: tiefbraune Lösung (Zuckercouleur).

2. Eine kleine Quantität Traubenzucker und ein Stückchen Kalihydrat, bringt man in ein Reagensglas, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und erhitzt: lebhafte Reaction und Braunfärbung. Nach völligem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert: Caramelgeruch.

3. Trommer'sche Probe: 4. Wismuthprobe: 5. Ferricyankaliumprobe: 6. Silberprobe; 7. Indigoprobe; 8. Rubner'sche Probe; 9. Gährungprobe Vergl. hierüber Milchzucker. Zu allen Reactionen dienen 2 Lösungen, A und B, A bestehend aus 4 g Traubenzucker in 200 Wasser gelöst = 2 pCt.; B 20 ccm von A verdünnt auf 200 = 0,2 pCt.

Probe 7 wird nur mit B. angestellt.

1) Wasserhaltig krystallisiert der Traubenzucker mit einem Mol. Krystallwasser: $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

10. Phenylhydrazinprobe. In 100 ccm Traubenzuckerlösung von 1 pCt. löst man 2,5 g salzsaures Phenylhydrazin und 5 g essigsaures Natron unter Schütteln oder man setzt ca. 2 ccm Phenylhydrazin hinzu, welches vorher in Essigsäure bis zur sauren Reaction gelöst war, filtriert, wenn nötig, erhitzt $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad und lässt allmälig erkalten: krystallinischer, aus lebhaft gelb gefärbten Nadeln bestehender Brei von Phenylglucosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Dasselbe wird abfiltriert (Mikroskopische Untersuchung!), gewaschen, getrocknet, durch Uebergiessen mit Aether und Abfiltrieren gereinigt. Man bestimme den Schmelzpunkt. Derselbe liegt, wenn die Verbindung ganz rein ist, bei 204—205°. Wird er erheblich tiefer gefunden, wie beim diabetischen Harn sehr häufig, oder zu hoch, was gleichfalls mitunter vorkommt, so krystallisiert man die Verbindung aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser und Alkohol um. Alle reducirenden Zuckerarten, auch Pentosen, geben Osazone. Dieselben unterscheiden sich vielfach durch ihren Schmelzpunkt.

11. Reaction von Molisch. 10 Tropfen oder $^1/_2$ ccm Zuckerlösung von 0,2 pCt. und 0,02 pCt. versetzt man mit 1 Tropfen alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung von α-Naphthol und lässt vorsichtig 1 ccm reine concentrierte Schwefelsäure an der Wand des Reagensglases herunterfliessen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten entsteht ein schön violetrot gefärbter Ring, der bei leichtem Schütteln an Breite und Intensität zunimmt. — Die Reaction von Molisch ist eine allgemeine und kommt nicht allein den Zuckerarten, sondern sämtlichen Kohlehydraten zu.

Nachweis von Traubenzucker im Harn.

4 g Traubenzucker werden in 100 ccm eines Harns mittlerer Concentration gelöst (spec. Gewicht nicht unter 1017): Lösung A. 10 ccm von Lösung A werden mit 90 ccm desselben Harns gemischt: Lösung B. Ein Teil des Harns wird reserviert zu Controllproben. Man stellt die Trommer'sche Probe, die Wismuthprobe, die Silberprobe und die Indigoprobe mit diesen Lösungen und dem Harn als Controlle an. Die Trommer'sche Probe wird einmal mit viel und einmal mit wenig Kupfersulfatzusatz ausgeführt.

Nur mit der schwächeren Lösung B und dem Controllharn werden folgende Proben gemacht:

1. Gährungsprobe unter Anwendung von Quecksilberverschluss und nachherigem Erhitzen. Die Reaction muss am Schluss des Versuchs sauer sein.

2. Phenylhydrazinprobe. 50 ccm mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g essigsaurem Natron, oder mit essigsaurem Phenylhydrazin (siehe oben) erhitzt.

3. Reaction von Molisch mit steigenden Verdünnungen in der von v. Udránsky eingeführten Form. Einen Tropfen der Harn - Zuckerlösung B versetzt man mit 10 Tropfen ($^1/_2$ ccm) Wasser, 1 Tropfen α-Naphthollösung und 1 ccm Schwefelsäure; ebenso verfährt man mit dem Controllharn. Beide Harne werden dann verdünnt und ebenso behandelt. Im Allgemeinen gibt normaler Harn auf das Fünffache verdünnt, noch eine Andeutung von Reaction. Tritt die Reaction noch bei stärkerer Verdünnung ein, so ist der Kohlehydratgehalt vermehrt. Da diese Vermehrung nicht notwendig Zucker zu sein braucht und die Grenze für den normalen Kohlehydratgehalt keine feststehende ist, so ist die Probe nicht als entscheidend zu betrachten.

4. Reaction mit Nylander's Wismuthlösung. 5 ccm Harn, 0,5 ccm Wismuthlösung einige Minuten gekocht, oder nach Plüger[1]) eine halbe Stunde in siedendem Wasser erhitzt. Die Harnzuckerlösung B wird schwarz, der Controllharn nicht. Manche, nach Pflüger viele, Harne färben sich indessen schwärzlich, ohne Zucker zu enthalten; ebenso chrysophansäurehaltige nach Einnehmen von Rhabarber.

Anhang: Rohrzucker, Sacharose[2]) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Eine Probe wird im Reagensglas mit concentrierter Schwefelsäure übergossen: beim Stehen tritt Bräunung resp. Schwärzung ein (Unterschied von Traubenzucker und Milchzucker).

Zu den beiden folgenden Reactionen dient eine Lösung von 5 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser.

2. Beim Erhitzen einer Probe mit dem gleichen Vol. starker Natronlauge tritt keine merkliche Färbung der Lösung ein (Unterschied von Traubenzucker und Milchzucker, deren Lösung sich gelb bis orange färbt). Bei nachfolgendem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure, (starke Erhitzung, Vorsicht!) kein Caramelgeruch.

1) Pflügers Arch. Bd. 105 S. 129.
2) Auch Saccharose geschrieben.

3. Man versetzt die Lösung mit dem halben Vol. Natronlauge, dann Kupfersulfatlösung: tiefblaue klare Lösung, die beim Erhitzen unverändert bleibt.

4. Seliwanoff'sche Probe. — Erhitzt man etwas Rohrzucker mit Salzsäure, die mit dem halben Vol. Wasser versetzt ist und etwas Resorcin, so färbt sich die Flüssigkeit tiefrot. Amylalkohol nimmt beim Schütteln aus der mit Natriumcarbonat (besser 9 Vol. Natronlauge, 1 Vol. Natriumcarbonatlösung) alkalisierten Lösung einen roten Farbstoff auf. Die Amylalkohollösung zeigt spectroskopisch einen breiten starken Absorptionsstreifen im Grün zwischen E und b (Rosin)[1]. Die Reaction ist charakteristisch für Fructose, die aus der Saccharose entsteht.

5. Spaltung in Glucose und Fructose durch Invertin der Hefe. — 5 g Rohrzucker löst man in 100 ccm Chloroformwasser, verreibt damit ein stark haselnussgrosses Stückchen Presshefe, bringt die Mischung in ein Stöpselglas, schüttelt gut durch und lässt die Mischung bis zum nächsten Tag im Thermostaten stehen, giesst dann vorsichtig von der am Boden abgesetzten Hefe ab.

a) Eine Probe wird zur Austreibung des Chloroforms stark gekocht, abgekühlt, die Trommer'sche Probe angestellt: sie fällt positiv aus.

b) Zu ca. 50 ccm setzt man zur Klärung etwa 20 Tropfen Chlorcalciumlösung, macht mit Natriumcarbonat alkalisch, filtriert vom Calciumcarbonat ab, untersucht das Filtrat auf Polarisation: es ist jetzt linksdrehend, während Rohrzucker rechts dreht, die Drehung ist also „invertiert". Das Gemisch gleicher Molecüle Glucose und Fructose nennt man „Invertzucker".

XVII. Prüfung von diabetischem Harn auf Acetessigsäure $CH_3—CO—CH_2—COOH$.

1. Man versetzt eine Probe des Harns direct mit Eisenchloridlösung. Die Quantität desselben darf nicht zu gering sein, da das Eisenchlorid zunächt zur Bildung von Ferriphosphat (grauer Niederschlag) verbraucht wird: Rotfärbung deutet auf Acetessigsäure.

2. Man säuert den Harn — ca. 50 ccm, unter Umständen genügen auch schon 10 ccm — mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit dem gleichen Volumen Aether, trennt den Aether ab und schüttelt ihn mit wenig stark verdünnter Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 38, S. 555.

Acetessigsäure färbt sich die wässrige Schicht violetrot. Harn nach Gebrauch von Salicylsäure oder Aspirin gibt eine ganz ähnliche Reaction. Zur Unterscheidung kann dienen: 1. acetessigsäurehaltiger Harn gibt keine Reaction mehr, wenn er vorher gekocht war, 2. aus dem angesäuerten Harn geht Salicylsäure in Chloroform beim Schütteln über, Acetessigsäure nicht.

Die Reaction von Bondi und Schwarz (Wien. klin. Wochenschrift 1906 No. 2) — man versetzt den sauer reagierenden Harn (eine Probe im Reagensglas) allmälig mit soviel Jodjodkaliumlösung, dass die Gelbfärbung auch beim Erwärmen nicht verschwindet; beim Kochen tritt stechender Geruch nach Jodaceton auf, Aceton gibt keine Reaction — ist für den allgemeinen Gebrauch weniger zu empfehlen, da die jodacetonhaltigen Dämpfe die Augen heftig angreifen, jedenfalls ist bei Anstellung der Reaction äusserste Vorsicht geboten.

XVIII. Aceton. $CH_3—CO—CH_3$.

Wasserhelle, angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 58°. Zu 250 ccm Harn setzt man einige Tropfen Aceton, dann einige Tropfen Salzsäure, destilliert etwa 50 ccm ab und macht mit dem Destillat folgende Reactionen:

1. Die Jodoformprobe. Man setzt einige Tropfen Natronlauge hinzu, dann Jodjodkaliumlösung. Die Flüssigkeit wird alsbald weisslich-trüb, zeigt Geruch nach Jodoform (CHJ_3). Beim Stehen scheidet sich Jodoform ab. Jodoformgeruch. Mikroskopische Untersuchung desselben. Dieselbe Reaction gibt auch Aldehyd. Anwendung von Ammoniak statt Natronlauge soll diese Verwechslung ausschliessen (es bildet sich dabei anfangs schwarzer Jodstickstoff, der aber allmälig verschwindet); diese Probe ist jedoch weniger empfindlich.

2. Die Probe von Legal. Man versetzt eine Probe des Destillates mit soviel Nitroprussidnatriumlösung (frisch herzustellen), dass die Flüssigkeit deutlich gefärbt erscheint, dann mit etwas Natronlauge: die Flüssigkeit wird rubinrot. Säuert man jetzt mit Eisessig an, so wird die Farbe mehr violet. Aldehyd gibt dieselbe Reaction.

3. Gunning'sche Probe. Man versetzt eine Probe mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid, dann mit

Natronlauge und dem gleichen Volumen Alkohol, schüttelt durch und filtriert durch ein dichtes Filter. Die Flüssigkeit muss ganz klar sein. Das Filtrat säuert man schwach mit Salzsäure an und überschichtet mit Schwefelammonium. An der Berührungsstelle entsteht ein grauschwarzer Saum von Schwefelquecksilber. Die Reaction beruht auf der Fähigkeit des Acetons, Quecksilberoxyd zu lösen, doch tut dieses auch Aldehyd (v. Jaksch). Die Verwechselung mit Aldehyd ist indessen nicht sonderlich zu fürchten, da es im Harn bisher nicht gefunden ist.

XIX. Nachweis von Gallenfarbstoff.

1. Gmelin'sche Probe. Auf einige ccm Salpetersäure, die sehr wenig salpetrige Säure (rauchende Salpetersäure) enthält, im Reagensglas lässt man vorsichtig, am besten aus einer Pipette icterischen Harn auffliessen: Farbenringe an der Berührungsstelle und zwar von oben nach unten: grün, blau. violet, rot.

2. Modification der Gmelin'schen Probe nach Rosenbach. Man filtriert eine Quantität Harn, lässt das Filter auf Filtrierpapier absaugen und benetzt die innere Seite des noch feuchten Filters mit der bei 1 gebrauchten Salpetersäure.

3. Man macht den Harn mit einigen Tropfen Natriumcarbonat alkalisch und versetzt tropfenweise mit Chlorcalciumlösung, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln keine merkliche Färbung mehr zeigt resp. keine andere, als die normale Harnfärbung.

Den entstandenen Niederschlag filtriert man ab, wäscht gut aus, bringt ihn in ein Reagensglas, übergiesst mit Alkohol und bringt den Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure unter Umschütteln in Lösung. Kocht man die klare Lösung, so färbt sie sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff grün bis blau, bei Abwesenheit desselben bleibt sie ungefärbt. Man lässt völlig erkalten und setzt dann Salpetersäure hinzu. Die grüne Lösung wird blau, violet, rot. Nach Hammarsten stellt man sich eine Mischung von 19 Vol. Salzsäure mit 1 Vol. Salpetersäure her. Von diesem Gemisch setzt man 1 Vol. zu 5 bis 9 Vol. Alkohol und löst darin den Niederschlag: grüne Lösung, die allmälig blau wird.

Die Gmelin'sche Probe kann zu Zweifeln resp. Irrtümern führen, wenn der Harn stark indicanhaltig ist. Diese sind ausgeschlossen durch die vorgängige Isolierung des Gallenfarbstoffs nach 3. Ausserdem gelingt die Probe 3 auch öfters, wenn 1 kein Resultat gibt.

XX. Nachweis von gelöstem Blutfarbstoff[1]).

Von 400 ccm normalen Harns versetzt man 300 ccm mit 2 ccm eines zum zehnfachen Volumen verdünnten Blutes, schüttelt gut durch, 100 ccm reserviert man zu Controllproben. Die Farbe des mit Blut versetzten Harns lässt Blutfarbstoffgehalt nicht direct vermuten.

1. Spectroskopische Untersuchung direct. Sind die Streifen des Oxyhämoglobins nicht zu sehen, so versetzt man den Harn nach L. Lewin und Posner mit einigen Tropfen Schwefelammonium, dann mit einigen Tropfen Natronlauge. Die Untersuchung ergibt alsdann die sehr charakteristischen Streifen des reducierten Hämoglobins (Hämochromogen Hoppe-Seyler's).

2. Heller'sche Probe. Man macht eine Probe mit Natronlauge stark alkalisch, erhitzt zum Sieden und lässt stehen. Der am Boden des Reagensglases sich ansammelnde Phosphatniederschlag ist durch Hämochromogen blutrot gefärbt. Controlle mit normalem Harn.

3. 100 ccm des Harns versetzt man zur Erhöhung des Eiweissgehaltes mit einigen Cubikcentimetern stark eiweisshaltigen Harns, erhitzt zum Sieden, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht aus. Man verreibt den Niederschlag in einer Reibschale mit ca. 20 ccm Alkohol absolut. unter Zusatz einiger Tropfen concentrierter Schwefelsäure, erhitzt die Mischung im Kolben im Wasserbad zum Sieden, filtriert. Das erkaltete Filtrat macht man mit Natronlauge alkalisch und setzt einige Tropfen Schwefelammonium hinzu. Die Flüssigkeit zeigt jetzt bei der spectroskopischen Untersuchung die Streifen des reducierten Hämatins.

4. Man setzt zu dem Harn alkoholische Lösung von Guajakharz (etwas Guajakharz in Alkohol gelöst) bis zur bleibenden Trübung, dann etwas altes Terpentinöl, schüttelt gut durch. Beim Stehenlassen und wiederholten Schütteln färbt sich die Mischung bzw. das Terpentinöl allmälig

1) Oxyhämoglobin und Methämoglobin.

bläulich. Beim Schütteln derselben mit Aether geht ein violeter Farbstoff in die Aetherlösung, ein blauer bleibt in der wässerigen Flüssigkeit. Beide verblassen allmälig. Controlle mit dem genuinen Harn. Nicht beweisend bei Gegenwart von Eiterzellen. Letztere geben nach Brandenburg[1]) schon mit Guajaktinctur allein Bläuung.

XXI. Nachweis von Hämatoporphyrin.

1. 30—50 ccm hämatoporphyrinhaltiger Harn wird mit alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch gleicher Volumina kaltgesättigter Barythydratlösung und 10 procent. Chlorbaryumlösung) vollständig ausgefällt, der Niederschlag einige Mal mit Wasser, dann einmal mit Alkohol absolut. gewaschen, möglichst abtropfen gelassen. Den feuchten Niederschlag bringt man in eine kleine Reibschale, setzt etwa 6—8 Tropfen Salzsäure, eventuell noch so viel Alkohol absolut. hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, verreibt gut, lässt einige Zeit stehen oder erwärmt gelinde auf dem Wasserbad und filtriert durch ein trockenes Filter. Liefert die Mischung zu wenig Filtrat, so wäscht man mit etwas Alkohol nach, jedoch ist es zweckmässig, im Ganzen nicht mehr, wie 8—10 ccm Alkoholauszug herzustellen. Man kann auch den Farbstoff aus dem mit Wasser und Alkohol gewaschenen Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen eines erwärmten Gemisches von etwa 10 ccm Alkohol absolutus und 6—8 Tropfen Salzsäure ausziehen. — Der Alkoholauszug ist rot gefärbt und zeigt die beiden charakteristischen Streifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung (siehe die Spectraltafel No. 6). Macht man die Lösung ammoniakalisch, so nimmt sie einen gelblichen Farbenton an und zeigt nunmehr die 4 Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung.

2. Man säuert den Harn mit Eisessig an (auf 100 ccm Harn 5 ccm Eisessig) und lässt 2 Tage stehen; das Hämatoporphyrin scheidet sich als Niederschlag aus (Nebelthau).

Untersuchung auf anorganische Bestandteile.

I. Nachweis der Chloride.

Man säuert den Harn mit einigen Tropfen Salpetersäure an und setzt dann Silbernitrat hinzu: je nach dem

1) Münchener medicin. Wochenschr. 1900. No. 6.

Gehalt des Harns an Chloriden entsteht entweder eine starke weisse Trübung, welche sich beim Schütteln zu weissen käsigen Flocken von Chlorsilber $AgCl$ zusammenballt (normales Verhalten) oder nur eine leichte Trübung (Fieberharn).

II. Nachweis der Sulfate.

Man säuert den Harn mit Salzsäure an und setzt dann Chlorbaryum hinzu: starke weisse Trübung von Baryumsulfat $BaSO_4$ (normales Verhalten) oder nur leichte schleierartige Trübung (nach Gebrauch resp. Resorption eines Uebermasses von Carbolsäure).

III. Nachweis der Aetherschwefelsäuren.

20 ccm Harn und 20 ccm alkalische Chlorbaryumlösung werden gemischt, filtriert. Das Filtrat wird mit rauchender Salzsäure ($^1/_2$ Volumen) gekocht: allmälig eintretende Trübung durch sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt, normaler Weise gering, bei abnorm grossem Gehalt an Aetherschwefelsäuren (aus verschiedenen Ursachen) erheblich.

IV. Nachweis von phosphorsauren Salzen.

a) Im Allgemeinen.

Circa 20 ccm Harn säuert man mit Essigsäure an und setzt Uranlösung hinzu: gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Uran bzw. phosphorsaurem Uranyl $(UrO_2)HPO_4 + 3H_2O$).

b) Getrennter Nachweis der an Alkalimetalle und an Erdalkalimetalle gebundenen Phosphorsäure.

50 ccm Harn werden mit Ammoniak alkalisiert, nach einigem Stehen von dem sich bildenden Niederschlag von Erdphosphaten abfiltriert. Das Filtrat enthält die an Alkalimetalle gebundene Phosphorsäure, nachweisbar durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Uranlösung. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen durch Aufgiessen von Essigsäure: in der Lösung ist gleichfalls Phosphorsäure durch Uranlösung nachweisbar.

V. Nachweis der Ammonsalze.

Man bringt 25 ccm Harn und etwa ebensoviel Kalkmilch in den Schlösing'schen Apparat, ferner in das zur

Absorption des Ammoniaks bestimmte Schälchen 5 ccm Wasser, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, lässt 48 Stunden stehen. In dem Wasser ist alsdann Ammoniak in der gewöhnlichen Weise nachzuweisen (siehe S. 65).

VI. Nachweis von Jodkalium.

Harn, nach Gebrauch von Jodkalium entleert, oder ein solcher, dem 2 p. M. Jodkalium hinzugesetzt worden, wird im Reagensglas mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure angesäuert, dann einige ccm Chloroform hinzugesetzt und geschüttelt: das Chloroform färbt sich violet. Bei stark indicanhaltigem Harn können Irrtümer entstehen durch Bildung von Indigorot und Indigoblau. Um diese auszuschliessen, setzt man nunmehr zu der Probe noch etwas Stärkekleister und schüttelt durch. An der Berührungsstelle des Chloroforms und des Harns entsteht ein Saum von blauer Jodstärke. Die Jodfärbung des Chloroforms verschwindet bei Zusatz von etwas Natriumthiosulfat oder Natronlauge, die Indigofärbung nicht (vgl. S. 178).

VII. Nachweis von Bromkalium.

Man verdampft 5 ccm Harn mit 2 p. M. Bromkalium nach Zusatz einiger Tropfen Na_2CO_3-Lösung in einem Platinschälchen auf dem Wasserbad, verkohlt den Rückstand völlig durch vorsichtiges Erhitzen direct über der Flamme, indem man das Schälchen mit der Tiegelzange hält. Nach dem Erkalten fügt man einige ccm Wasser hinzu und versetzt die in ein Reagensglas abgegossene Lösung mit Salzsäure und etwas Chlorwasser, schüttelt mit farblosem Schwefelkohlenstoff durch: bei Gegenwart von Brom färbt sich dieser gelb. Statt Schwefelkohlenstoff kann man auch — weniger gut — Chloroform nehmen.

VIII. Nachweis von Bromiden und Jodiden nebeneinander.

Verfahren wie beim Brom. Die Färbung des Schwefelkohlenstoffs ist bräunlich; setzt man mehr Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Braunfärbung (Bildung von Chlorjod), die dem Brom zukommende Gelbfärbung tritt hervor.

IX. Nachweis von Quecksilber.

Methode von Fürbringer. — 500 ccm Harn versetzt man mit 1—2 ccm einer Quecksilberchloridlösung von 1 p. M., säuert mit 10 ccm Salzsäure an, erwärmt auf 60—80° und digeriert dann etwa eine Viertelstunde lang mit $^1/_4$—$^1/_2$ g möglichst aufgefaserter Messingwolle, giesst den Harn ab, spült die Messingwolle wiederholt mit warmem Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich 2 Mal mit Aether ab. Hierauf bringt man dieselbe, in ein Röllchen gedreht, in eine etwa 8 mm weite, auf einer Seite zugeschmolzene, etwa 10 cm lange Glasröhre und zieht die Röhre in einiger Entfernung von der Messingwolle in eine dünne, offene Spitze aus. Man erhitzt die Messingwolle gelind von unten nach oben fortschreitend: es bilden sich Beschläge, die man bis in die Capillare treibt. Dieselben bestehen keineswegs allein aus Quecksilber, sondern auch aus Zinkoxyd, mitunter schlagen sich auch Wassertröpfchen nieder. Zur Erkennung des Quecksilbers muss man dasselbe in Quecksilberjodid überführen. Dieses geschieht am besten auf folgendem Wege: man schneidet die Röhre unten ab, entfernt das Röllchen von Messingwolle, bringt dann in den oberen Teil der Röhre ein Körnchen Jod, wandelt dieses durch gelindes Erwärmen in Joddampf um, bläst mit Hülfe einer Glasröhre leise in die obere Oeffnung der Röhre. Der Joddampf ist dann genötigt, über das Quecksilber zu streichen und wandelt dieses in Quecksilberjodid um. Statt dessen kann man auch etwas Jod vom unteren Ende her in die Glasröhre bringen, diese dann unten zuschmelzen und das Jod durch gelinde Erwärmung verflüchtigen. Man untersucht die Röhre bei schwacher Vergrösserung: besonders charakteristisch ist die Umwandlung des gelben Quecksilberjodids, falls dieses vorhanden, in rotes bei Berührung mit einem eingeführten Platindraht sowie die Flüchtigkeit des Quecksilberjodids und seine krystallinische Beschaffenheit (Untersuchung bei schwacher Vergrösserung).

Kapitel XI: Untersuchung von Harnsteinen.

Man erhitzt eine Probe des feingepulverten Steins auf dem Platinblech: verbrennt er dabei vollständig oder unter Zurücklassung einer sehr unbedeutenden Quantität Asche, so besteht er aus Harnsäure oder harnsaurem Ammon oder Cystin oder Xanthin. Verbrennt er nicht vollständig, so kann darin Harnsäure oder harnsaure Salze, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia resp. phosphorsaure Ammonmagnesia, oxalsaurer Kalk enthalten sein. Der weitere Gang der Analyse basiert auf dieser Unterscheidung.

I. Der Harnstein verbrennt vollständig.

Man digeriert das Pulver mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) unter gelindem Erwärmen.

a) Das Pulver löst sich vollständig oder nahezu vollständig. Der Stein besteht aus Cystin oder Xanthin.

Zur Prüfung auf Cystin digeriert man eine Probe des Pulvers mit Ammoniak, filtriert, lässt den Auszug auf einem Uhrglas verdunsten und untersucht den Rückstand mikroskopisch: Cystin bildet sechsseitige Tafeln, mitunter aber auch Nadeln. Bestätigung durch Erhitzen mit bleihaltiger Natronlauge (siehe S. 82): Bildung von Schwefelblei. Cystinsteine sind meistens klein, von gelblicher Farbe, glatter Oberfläche.

Zur Prüfung auf Xanthin stellt man die sogen. Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge an (vergl. das Kapitel „Muskelfleisch“ S. 105).

b) Das Pulver löst sich nicht vollständig. Man filtriert und wäscht den Rückstand aus.

1. Rückstand: Harnsäure.

Bestätigung durch die Murexidreaction (siehe S. 169). Steine von Harnsäure sind von wechselnder Grösse, ziemlich hart, meistens rötlich-gelb oder bräunlich gefärbt.

2. Filtrat: kann enthalten: Chlorammonium.

Zur Prüfung auf Ammoniak erhitzt man die Lösung mit Natriumcarbonat: Ammoniak gibt sich durch Geruch, alkalische Reaction etc. zu erkennen.

II. Der Harnstein schwärzt sich, verbrennt aber nicht.

Eine geringe Schwärzung zeigen die Steine beim Erhitzen wohl stets in Folge ihres Gehaltes an organischer Substanz. Eine Probe des feingepulverten Steines wird mit verdünnter Salzsäure (1 : 2) unter Erwärmen digeriert: Aufbrausen bedeutet Kohlensäure.

a) Vollständige Lösung. Abwesenheit von Harnsäure.

b) Unvollständige Lösung. Der Rückstand kann aus Harnsäure oder eiweissartigen Substanzen, Epithelien etc. bestehen. Die äussere Beschaffenheit gibt meistens schon die Entscheidung darüber, event. die mikroskopische Untersuchung. Die Harnsäure ist leicht durch die Murexidreaction zu constatieren.

In jedem Fall ist die filtrierte Lösung weiter zu untersuchen. Man reserviert einen Teil zur Untersuchung auf Ammoniak, verdünnt die Hauptquantität, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, kühlt die Flüssigkeit ab, falls sie sich beim Ammonzusatz stark erhitzt hat, und säuert mit Essigsäure an. Dabei erhält man entweder eine im Wesentlichen klare Lösung oder dieselbe ist weisslich getrübt und es setzt sich allmälig ein weisser pulveriger Bodensatz ab.

Die gelblich-weissen Flocken, welche sich in der im Wesentlichen klaren Lösung befinden, bestehen aus phosphorsaurem Eisenoxyd. Die Bestätigung gibt die Auflösung der abfiltrierten und gewaschenen Flocken in Salzsäure: die Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrocyankalium blau.

Der weissliche unlösliche Niederschlag ist oxalsaurer Kalk. Zur Bestätigung untersucht man mikroskopisch, filtriert, wenn die Quantität desselben es zulässt, wäscht aus, trocknet und glüht den Niederschlag auf dem Platinblech. Der oxalsaure Kalk verbrennt dabei zu einem Gemisch von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk. Der Rückstand zeigt daher, mit einem Tröpfchen Wasser benetzt, stark alkalische Reaction und löst sich

in Salzsäure unter Aufbrausen. Die von den Flocken oder dem oxalsauren Kalk abfiltrierte Lösung kann enthalten: Phosphorsäure, Calcium, Magnesium.

1. Eine Probe derselben versetzt man mit Uranlösung. Gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Uranyl beweist Phosphorsäure.

2. Die Hauptmenge versetzt man mit oxalsaurem Ammon: weisser Niederschlag beweist Calcium. Man erwärmt und filtriert vom Niederschlag ab, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch: krystallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat, phosphorsaurer Ammon-Magnesia beweist Magnesium.

Auf Ammoniak prüft man den reservierten Teil der ursprünglichen salzsauren Lösung durch Erhitzen mit Natriumcarbonatlösung.

Kapitel XII: ***Untersuchung der Leber.***

I. Darstellung und Reactionen des Glycogens.
II. Nachweis von Zucker.

I. Darstellung von Glycogen.

Die Leber eines eben getöteten gut genährten Kaninchens, welchem am Nachmittag des vorhergehenden Tages, sowie zweckmässig auch noch 5—6 Stunden vor der Tötung 10—15 g Traubenzucker oder Rohrzucker, in Wasser gelöst, mit der Schlundsonde in den Magen gebracht sind, wird, nachdem ca. 10 g derselben zum Nachweis des Zuckers abgenommen sind, fein zerhackt, dann mit dem 10 fachen Gewicht Wasser zum starken Sieden erhitzt, unter Zusatz einer Spur Essigsäure, so dass sich die Eiweisskörper gut flockig abscheiden, der Auszug, welcher starke Opalescenz zeigt, durch Leinwand coliert, der Rückstand gut abgepresst, in der Reibschale verrieben und nochmals mit Wasser ausgekocht und abgepresst. Die vereinigten Auszüge werden auf etwa 100 bis 150 ccm eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Brücke-scher Lösung[1]) (Jodkalium-Quecksilberjodid) versetzt, dann abwechselnd einige Tropfen Salzsäure und Brücke'scher Lösung hinzugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Zusatz der Brücke'schen Lösung hat den Zweck, die noch in Lösung befindlichen eiweissartigen Körper und den beim Kochen entstandenen Leim auszufällen. Man filtriert nunmehr, wäscht einmal nach und setzt das doppelte Volumen 90 procentigen Alkohols hinzu, rührt gut durch. Der entstandene Niederschlag wird, nachdem er sich gut abgesetzt hat, abfiltriert, zuerst mit einem Gemisch von

---

1) Zu einer 5—10 procentigen Jodkaliumlösung setzt man unter Erwärmen und Umrühren so lange Quecksilberjodid, bis ein Teil ungelöst bleibt, lässt erkalten, filtriert.

2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser, dann mit Alkohol absolut., endlich mit Aether gewaschen oder, falls er einigermassen reichlich ist, besser vom Filter abgenommen, mit Alkohol. absolut. verrieben, einige Zeit darunter stehen gelassen, abfiltriert, abgepresst, dann in derselben Weise mit Aether behandelt. Schliesslich wird das Glycogen abgepresst und durch Reiben in der Reibschale von anhängendem Aether befreit.

Sehr bequem ist zur Darstellung auch das Verfahren von S. Fränkel[1]): Man verreibt die Leber kalt mit dem $2^1/_2$ fachen einer 2—4 procentigen Lösung von Trichloressigsäure, filtriert, wäscht etwas mit Trichloressigsäurelösung nach und fällt mit Alkohol etc. Die Trichloressigsäure hat die Eigenschaft, die Eiweisskörper zu coagulieren und völlig auszufällen.

So dargestellt bildet das Glycogen $C_6H_{10}O_5$ (nach Huppert $6 (C_6H_{10}O_5) + H_2O$) ein kreideweisses, staubiges Pulver, in welchem sich bei ungenügender Wasserentziehung leicht harte, durchscheinende, Gummiarabicum-artige Stücke vorfinden; es löst sich reichlich, wiewohl etwas langsam, im Wasser zu einer stets etwas opalisierenden Lösung, welche äusserst starke rechtsseitige Polarisation zeigt (nach E. Külz $\alpha j = + 211^0$, nach Huppert $\alpha_D = + 196{,}63^0$), geht beim Kochen mit Säuren in Glycogendextrin, dann in Traubenzucker über, beim Behandeln mit Speichel oder Pankreasauszug in Glycogendextrin und Maltose, bildet beim Kochen mit Salpetersäure, wie andere Kohlehydrate, Oxalsäure und ist ausgezeichnet durch ein charakteristisches Verhalten zu Jodlösung.

Prüfung und Reactionen des Glycogens.

1. Eine Probe erhitzt man auf dem Platinblech, bis alle Kohle verbrannt ist: es darf nur äusserst wenig Asche bleiben.

2. Man löst 0,25 g unter Erwärmen in 50 ccm Wasser resp. 0,5 g in 100 ccm.

a) Untersuchungen der Polarisation. Gelingt die deutliche Wahrnehmung der Rechtsdrehung nicht, so versetzt man die Lösung mit etwas Natronlauge.

1) Pflüger's Archiv, Bd. 52, S. 125.

b) Eine Probe versetzt man mit Jodjodkaliumlösung; Die Lösung färbt sich rotbraun; man setzt so lange Jodlösung hinzu, als die Intensität der Färbung noch deutlich zunimmt. Nunmehr teilt man die Lösung in 2 Hälften und erhitzt die eine Hälfte: die Färbung verschwindet, kehrt beim Erkalten wieder. Zusatz von Natronlauge zerstört die Reaction augenblicklich, kohlensaures Natron wirkt langsamer (Bindung von Jod), Säuren heben sie allmälig auf (unter Zuckerbildung).

Nach Hoppe-Seyler bringt man zur Prüfung des Glycogengehaltes in neutralen Lösungen gleiche Portionen verdünnter Jodlösung in 2 Probiergläser von gleichem Durchmesser, fügt zu der einen etwas von der zu prüfenden Lösung, zu der anderen ebensoviel Wasser und vergleicht die Färbung.

c) Man löst in einigen ccm der Glycogenlösung etwas käufliches Pepton und stellt die Jodreaktion an: sie tritt erst bei starkem Jodzusatz ein, kann auch ganz ausbleiben, wenn das Pepton gegenüber dem Glycogen überwiegt. Die bereits eingetretene Reaction verschwindet häufig bei Stehenlassen der Probe durch allmälige Bindung des Jods. Unreine schwache Lösungen von Glycogen geben deshalb schlechte Jodreaction.

d) Man kocht einige ccm der Glycogenlösung nach Zusatz von ca. $1/3$ Vol. Salzsäure einige Minuten: die Opalescenz verschwindet unter Uebergang des Glycogens in Glycogendextrin und Traubenzucker. Die erkaltete Lösung neutralisiert man mit Natronlauge resp. alkalisiert schwach, setzt einige Tropfen alkalische Kupferlösung (siehe S. 129) hinzu und erhitzt: Ausscheidung von rotem Kupferoxydul.

e) Man digeriert einige ccm der Lösung mit ca. 1 ccm Speichel bei 40°: schon nach wenigen Minuten, selbst noch früher, verschwindet die Opalescenz und die Jodreaction; setzt man die Digestion 1—2 Stunden fort, so erhält man starke Zuckerreaction (Bildung von Maltose).

f) Man versetzt einige ccm der Lösung mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung und leitet Schwefelwasserstoff ein: tief-schwarze Flüssigkeit, aus der sich kein Schwefelblei ausscheidet, welche auch unverändert filtriert: das Glycogen hat, ähnlich dem Leim, wenn auch nicht so ausgeprägt, die Eigenschaft, feine Niederschläge in Suspension zu halten.

II. Nachweis des Zuckers.

Der zum Zuckernachweis reservierte Teil der Leber wird, nachdem er 24 Stunden gelegen hat, zerhackt, mit dem zehnfachen Gewicht Wasser zum Sieden erhitzt, die Eiweisskörper durch Zusatz einer Spur Essigsäure zur guten Abscheidung gebracht, filtriert, auf etwa ein Fünftel eingedampft, event. nochmals filtriert und die Lösung zu Reactionen benutzt (vergl. das Kapitel „Harn“, S. 184). Die Trommer'sche Probe und die Gährungsprobe genügen, event. wird noch die Phenylhydrazinprobe angestellt.

Kapitel XIII: Untersuchung von Knochen.

Einige Stückchen von Röhrenknochen — ca. 3 g — werden im Bechergläschen mit 10 ccm Wasser übergossen, 10 ccm Salzsäure hinzugesetzt (beim Uebergiessen mit Salzsäure Entwicklung von Kohlensäurebläschen), 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die verdünnte Salzsäure zieht die anorganischen Bestandteile des Knochens aus und lässt das Osseïn, den sogenannten Knochenknorpel ungelöst zurück.

I. Osseïn und Leim (Glutin).

Die salzsaure Lösung wird abgegossen und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt. Der Knochenknorpel wird mehrmals mit Wasser abgespült, dann kurze Zeit in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung liegen gelassen, wiederum mit Wasser abgespült, dann im Bechergläschen mit einer kleinen Quantität Wasser übergossen, dieses zum Sieden erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis die Knorpelstückchen grösstenteils zergangen sind (5 bis 10 Minuten)[1]. Die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, resp. schwach alkalisiert in ein Reagensglas filtriert und dieses in kaltes Wasser gesetzt. Die Lösung bildet nach einiger Zeit eine mehr oder weniger feste Gallerte von Knochenleim, Glutin (auch Gelatine genannt). Das Osseïn ist beim Kochen mit Wasser in Glutin übergegangen.

II. Verhalten des Leims (Glutins).

Zur Untersuchung dient eine Lösung von käuflichem Leim (beste weisse Gelatine des Handels). — Circa 5 g Gelatine werden in einer Abdampfschale mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Sie zeigt sich am nächsten Tage oder nach mehreren Stunden stark gequollen, jedoch nicht gelöst. Das überstehende Wasser wird ab-

1) Dabei bleibt häufig ein von der Salzsäure nicht angegriffener Kern von Knochen zurück.

gegossen, 40 ccm Wasser hinzugesetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Gelatine zergangen ist, dann abgekühlt: man erhält bald eine ziemlich feste Gallerte. Zu derselben fügt man nun noch 190 ccm Wasser und erwärmt auf's Neue. Die so erhaltene ungefähr 2 proc. Lösung dient, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, zu folgenden Reactionen.

1. Anteile der Lösung werden im Reagensglas mit Tanninlösung, sowie mit Salzsäure + Phosphorwolframsäure versetzt: dicke Fällungen. Gemeinsames Verhalten aller Eiweisskörper, ihrer näheren Derivate (Albumosen und Pepton), sowie der gewebebildenden Substanzen.

2. Kochen der Lösung bewirkt keinen Niederschlag, auch nicht bei Zusatz von etwas Essigsäure.

3. Zusatz von Essigsäure + Ferrocyankalium: kein Niederschlag (Unterschied von Eiweiss und Albumosen), unter gewissen Umständen entsteht jedoch ein Niederschlag [Mörner[1])].

4. Zusatz von Quecksilberchlorid: kein Niederschlag (Unterschied von Albumosen und Pepton).

5. Kochen nach Zusatz von $^1/_3$ Vol. Salpetersäure bewirkt nur ganz schwache Gelbfärbung: Leim bildet nur äusserst wenig sogenannte Xanthoproteinsäure, weil ihm die aromatische Gruppe im Molecül zum grossen Teil fehlt und namentlich die Phenolgruppe oder Tyrosingruppe gänzlich mangelt.

6. Zusatz von Natronlauge + etwas Kupfersulfatlösung bewirkt blauviolette Färbung der Lösung, welche jedoch nie eine purpurrote Nüance zeigt (Unterschied von Pepton); beim Erhitzen zum Sieden wird die Färbung, wenn man wenig Kupfersulfat hinzugesetzt hat, mehr rot: bei Anwendung von viel Kupfersulfat bewirkt Kochen keine merkliche Farbenveränderung.

7. Kochen mit Millon'schem Reagens bewirkt nur schwache Rosa- bis Rotfärbung (zweckmässig erhitzt man zuerst die Leimlösung zum Sieden, tropft einige Tropfen Millon's Reagens hinzu und erhitzt dann weiter). Unterschied von Eiweiss, der auf dem Fehlen der Tyrosingruppe im Glutin-Molecül beruht. Die geringe Rot-

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 28, S. 489.

färbung ist auf Beimischung von Albumosen oder Pepton zu beziehen.

8. Zusatz von Bromwasser bewirkt starken gelben Niederschlag von zäher klebriger Beschaffenheit.

Dem Leim kommt im höchsten Masse die Eigenschaft zu, manche Niederschläge in feinster Suspension zu halten, so dass sie durch alle Filter hindurchgehen, oder selbst das Entstehen von Niederschlägen gänzlich zu verhindern.

a) Eine Probe der Leimlösung wird im Reagensglas mit einigen Tropfen bas. Bleiacetat versetzt: die Lösung bleibt unverändert (Leim ist durch Metallsalze im Allgemeinen nicht fällbar), nunmehr wird die Mischung auf ca. 30 ccm verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet: es resultiert eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche unverändert durch Filtrierpapier hindurchgeht; ein Teil derselben, mit Wasser verdünnt, gibt eine klare, hellbraune Lösung, aus welcher sich kein Schwefelblei abscheidet (colloidaler Zustand des Schwefelbleies).

b) Eine ganz kleine Quantität Hypoxanthin wird in einigen Cubikcentimetern verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung in 2 annähernd gleiche Hälften geteilt, die eine α) mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, die andere β) mit dem doppelten Volumen Leimlösung. Zu beiden Proben wird Silberlösung hinzugesetzt. Bei α) entsteht ein flockiger Niederschlag von Hypoxanthinsilber, bei β) nicht, die Lösung wird höchstens leicht opalescent. Der Leim verhindert die Ausfällung von Hypoxanthinsilber vollständig.

III. Die Mineralbestandteile des Knochens.

Die Hälfte der erhaltenen salzsauren Lösung wird mit Ammoniak alkalisiert, dann wieder mit Essigsäure angesäuert: der beim Ammonzusatz entstandene Niederschlag löst sich bis auf einen geringen flockigen Rest von phosphorsaurem Eisenoxyd, welcher vermutlich vom Blutgehalt des Knochens herrührt (wenigstens zum Teil von diesem). wieder auf. Man filtriert und verwendet einen kleinen Teil des Filtrats zum Nachweis der Phosphorsäure, den grösseren Rest zum Nachweis von Calcium und Magnesium.

a) Der flockige Niederschlag wird ausgewaschen und durch Aufgiessen von einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure gelöst, in der Lösung Eisenoxyd durch

Ferrocyankalium, Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon nachgewiesen.

b) Filtrat vom Ferriphosphat.

1. Nachweis von Phosphorsäure durch Zusatz von Uranlösung: gelblich-weisser Niederschlag von Uranylphosphat $(UrO_2)HPO_4$.

2. Ausfällung des Calcium's durch hinreichenden Zusatz von Ammoniumoxalat als oxalsaurer Kalk $Ca_2C_2O_4 + H_2O$. Zum klaren Filtrat (event. durch Erwärmen und wiederholtes Zurückgiessen auf das Filter zu klären), welches sich bei weiterem Zusatz von oxalsaurem Ammon nicht trüben darf, setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction: krystallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $MgNH_4PO_4 + 6\,H_2O$, nach einigen Minuten sich ausscheidend.

Der Nachweis der Mineralbestandteile des Knochens kann auch in der Knochenasche geführt werden; hierzu genügt etwa 0,5—1 g Knochenasche. Die Kohlensäure ist hierbei leichter als solche zu constatieren. Der Gang der Untersuchung ist derselbe.

---

*Kapitel XIV: **Untersuchung des Unterhautfettgewebes.***

I. Trennung von Fett und Bindegewebe.
II. Spaltung des Fettes in Fettsäuren und Glycerin.

I. Trennung von Fett und Bindegewebe.

10 g Fettgewebe[1]) wird mit dem Messer oder der Scheere fein zerschnitten, dann in der Reibschale, soweit als angänglich, zerquetscht, in einen Kolben gebracht und mit 40 ccm Alkohol absolut. im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Fett geht dabei in Lösung, während die bindegewebige Grundlage ungelöst zurückbleibt. Man filtriert, wäscht zuerst mit Alkohol, dann ein bis zwei Mal mit Aether nach, presst den Filterrückstand zwischen Papier ab und lässt den noch anhängenden Aether durch Liegenlassen an der Luft verdunsten: faserige Masse, aus Fettzellen und Bindegewebe bestehend. Man constatiert den Eiweissgehalt des Rückstandes durch Erhitzen einer Probe mit Salpetersäure und nachträglichen Zusatz von Natronlauge (Xanthoprotein-Reaction), sowie durch Kochen einer Probe mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Millon'sches Reagens. Der Uebergang des Bindegewebes in Leim ist nicht, wie beim Osseïn, durch einfaches Kochen mit Wasser zu erreichen, hierzu ist vielmehr höhere Temperatur (Kochen unter Druck) oder sehr lange fortgesetztes Kochen erforderlich. Die ätherisch-alkoholische Lösung liefert bei vorsichtigem Verdunsten auf dem Wasserbad Fett, das langsam erstarrt.

Reactionen des Fettes.

1. Eine kleine Probe auf Papier (nicht Filtrierpapier) verrieben macht dasselbe durchscheinend.

2. Man versetzt einige Cubikcentimeter Alkohol mit 1—2 Tropfen stark verdünnter Natronlauge (etwa Zehntel-

---

1) Zweckmässig Schweinespeck, ungeräuchert.

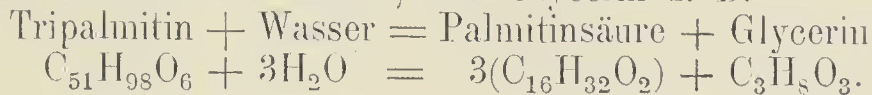
normalnatronlauge, 4 p. M. NaHO enthaltend) dann mit soviel Rosolsäurelösung oder Phenolphtaleïnlösung, dass die Lösung intensiv rot erscheint; andererseits löst man ein wenig Fett (1 Tropfen oder ein erbsengrosses Stück) in einigen Cubikcentimetern Aether und giesst die ätherische Lösung des Fettes in die Farbstofflösung. Dieselbe ändert ihre rote Farbe nicht, das Fett reagiert neutral.

3. Man verreibt in einer Reibschale eine kleine Quantität (1 Tropfen oder ein erbsengrosses Stück) mit gepulvertem saurem schwefelsaurem Kali (Monokaliumsulfat) und erhitzt das Gemisch in einem trocknen Reagensglas: stechender Geruch (Vorsicht!) nach Acroleïn (Acrylaldehyd) $CH_2 = CH - COH$. Ein Streifen mehrfach zusammengelegten Filtrierpapiers, welchen man mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung getränkt hat (vgl. Alkoholgärung S. 241), in das Reagensglas geschoben, schwärzt sich augenblicklich (Silberreduktion). Der Vorgang ist dabei der, dass sich das Fett zuerst spaltet, dann das Glycerin durch Wasserentziehung in Acroleïn übergeht.

4. Man erwärmt eine kleine Probe im Reagensglas mit Natriumcarbonatlösung; das Fett verteilt sich in der Lösung, dieselbe wird jedoch nicht klar, Verseifung findet nicht statt, ebenso wirkt Natronlauge bei Zimmertemperatur nicht verseifend.

II. Spaltung des Fettes, Verseifung.

Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge, besonders leicht in alkoholischen Lösungen spalten sich die Fette unter Wasseraufnahme in Fettsäuren, welche sich mit dem Alkali zu Seifen verbinden, und Glycerin z. B.



Tripalmitin + Wasser = Palmitinsäure + Glycerin

$$C_{51}H_{98}O_6 + 3H_2O = 3(C_{16}H_{32}O_2) + C_3H_8O_3.$$

Ausführung der Verseifung.

Man wägt ca. 15 g Kalihydrat in einer tarierten Abdampfschale ab, setzt 10 ccm Wasser hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis das Kalihydrat sich gelöst hat. Gleichzeitig stellt man 100 ccm Alkohol in einem Messcylinder bereit. Man giesst die Kalilösung in einen Kolben von etwa 400 ccm Inhalt und spült die Schale mit einem Teil des Alkohols nach. Anderer-

seits wägt man 50 g Schweinefett in einer Abdampfschale ab, setzt die Schale auf das Wasserbad, bis das Fett völlig geschmolzen ist, giesst das geschmolzene Fett in denselben Kolben, spült das in der Schale hängengebliebene Fett mit Anteilen des Alkohols unter Erwärmen auf dem Wasserbad nach und giesst schliesslich noch den Rest des Alkohols in den Kolben. Man setzt nunmehr den Kolben auf ein stark kochendes Wasserbad und schüttelt, sobald der Alkohol ins Sieden gerät, die Mischung vorsichtig gut durch. Die Verseifung erfolgt sehr schnell[1]). Um mit Sicherheit festzustellen, ob die Verseifung beendet ist, giesst man eine kleine Probe in einige ccm destilliertes Wasser: die Lösung muss klar sein, sie darf kein unverseiftes Fett in Form von Oeltröpfchen enthalten. Die Lösung enthält nunmehr Seifen und Glycerin nebst überschüssigem Kalihydrat und Alkohol.

Trennung der Fettsäuren und des Glycerins.

Man giesst den Inhalt des Kolbens allmälig unter Umrühren in verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Becherglas befindet und vorher etwas, jedoch nicht bis zum Sieden, erhitzt war. Die Schwefelsäure muss dem angewendeten Kalihydrat etwas mehr als äquivalent sein (12 g concentrierte Schwefelsäure in 250 ccm Wasser eingegossen oder 60 ccm 20 proc. Schwefelsäure[2]) und 200 ccm Wasser). Die Fettsäuren scheiden sich als ölige Schicht ab. Ist alle Seifenlösung eingetragen, so lässt man erkalten, resp. kühlt ab, zerstösst alsdann die Fettsäureschicht, lässt die wässrige Flüssigkeit abfliessen und b e w a h r t s i e z u r w e i t e r e n U n t e r s u c h u n g a u f G l y c e r i n a u f. Die Fettsäuren zerkleinert man mit dem Glasstab, bringt sie auf's Filter und wäscht so lange, mit gewöhnlichem, schliesslich mit destilliertem Wasser, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaction mehr gibt[3]).

1) Wenn man die alkoholische Fettlösung für sich in einem Kolben erhitzt, ebenso die alkoholische Kalilösung und den Inhalt des einen Kolben in den anderen giesst, so erfolgt die Verseifung beim Schütteln in der Tat momentan, bleibt jedoch meistens unvollständig.

2) Unter 20 procentiger Schwefelsäure ist stets eine solche verstanden, von welcher 1 Liter 200 g concentrierte Schwefelsäure enhält.

3) Ganz rein sind die so dargestellten Fettsäuren nicht. Sie schliessen zunächst wohl immer etwas Kaliumsulfat ein, ausserdem leicht auch etwas Seife. Will man die Fettsäuren hiervon frei haben,

Alsdann bringt man die Fettsäuren in eine Abdampfschale, setzt diese auf's Wasserbad, bis die Fettsäuren geschmolzen sind, lässt völlig erkalten und befreit den erhaltenen Fettsäurekuchen durch Legen auf Filtrierpapier von dem anhängenden Wasser. Die Fettsäuren stellen ein Gemisch von Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (flüssige Fettsäure), Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (feste Fettsäuren) dar.

Reactionen mit kleinen Quantitäten der Fettsäuren.

1. Verhalten zu Papier, wie beim Fett.

2. Verhalten zu der alkalisierten Rosolsäurelösung oder Phenolphtaleïnlösung. Dieselbe wird gelb, bezw. farblos, man kann sogar ziemlich viel Zehntelnormallauge hinzusetzen, ohne dass wieder rote Färbung auftritt: Die Fettsäuren reagieren sauer.

3. Verhalten zu Monokaliumsulfat beim Erhitzen: kein Acroleïn.

4. Verhalten zu halbgesättigter Natriumcarbonatlösung beim Erhitzen: Die Fettsäuren lösen sich auf unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Natronseife. Man kühlt das Reagensglas in Wasser ab: Die Lösung erstarrt zu einer Gallerte von sog. Seifenleim.

5. 2 g Fettsäuren übergiesst man mit 100 ccm Wasser, erhitzt und bringt die Fettsäuren durch möglichst geringen Ueberschuss von Natronlauge in Lösung: Seifenlösung. Reactionen mit der abgekühlten, jedoch nicht völlig erkalteten Lösung in einzelnen Proben.

1. Zusatz von Salzsäure; Ausscheidung von Fettsäuren.

2. Zusatz von Chlorcalcium: unlösliche Kalkseife, die Flüssigkeit verliert die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen.

3. Zusatz von Bleiacetat und Erwärmen: weisser Niederschlag, welcher beim Erwärmen zäh und klebrig wird: „Bleipflaster".

4. Auf einige ccm der Seifenlösung giesst man einige Tropfen eines Pflanzenöls oder Leberthran und schüttelt.

---

so muss man sie entweder wiederholt mit Wasser schmelzen, oder — einfacher — mit Aether ausziehen und die Aetherlösung mit Wasser durchschütteln, die ätherische Lösung abdestillieren resp. verdunsten.

einmal durch: gleichmässig weiss gefärbte Flüssigkeit durch Emulsionsbildung. Die Seifen haben in hohem Grade die Eigenschaft, Fett zu emulgieren. — Man wiederhole den letzten Versuch, nehme jedoch statt der Seifenlösung einige (4) Tropfen Natriumcarbonatlösung: auch jetzt tritt oft Emulgierung ein, jedoch geschieht dieses nur dann, wenn die Fette freie Fettsäuren enthalten, weil sich dann aus Fettsäure und Natriumcarbonat Seife bildet, absolut neutrale, fettsäurefreie Fette werden nicht emulgiert.

5. In ein trockenes Reagensglas bringt man etwas Fettsäure, in ein anderes ungefähr ebensoviel Fett. Man stellt beide Gläser in ein zum Teil mit Wasser gefülltes Becherglas und erhitzt dieses auf dem Drahtnetz, indem man durch fortdauerndes Rühren mit einem Glasstab, welcher am Ende mit Gummi bezogen ist, für eine möglichst gleichmässige Verteilung der Temperatur sorgt: das Fett schmilzt früher als die zugehörige Fettsäure d. h. der Schmelzpunkt der ersteren liegt niedriger. Dieses ist eine ausnahmslose Regel.

Trennung der festen Fettsäuren und der Oelsäure.

Die Hauptquantität der Fettsäuren bringt man wiederum in einem Becherglas durch Erhitzen auf dem Wasserbad zum Schmelzen, setzt dann 100 ccm 70 proc. Alkohol hinzu, und erhitzt noch etwas weiter, filtriert heiss in eine Schale oder ein Becherglas und lässt völlig erkalten. Die Lösung erstarrt zu einem Brei von krystallisierten festen Fettsäuren, während die Oelsäure nebst einem Teil der festen Fettsäuren in Lösung bleibt. Man verdünnt den Brei mit 200 ccm 70 proc. Alkohol, filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter, wäscht noch etwas mit 70 proc. Alkohol und bewahrt das Filtrat auf.

Die festen Fettsäuren presst man zwischen Filtrierpapier ab. Das Filtrat gibt beim Verdunsten auf dem Wasserbad eine bei Zimmertemperatur salbenförmige Masse, die aus Oelsäure mit Beimischungen von festen Fettsäuren besteht.

Die Reindarstellung der Oelsäure sowie die Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure erfordert ein etwas umständlicheres Verfahren.

Darstellung der Oelsäure.

Die salbenförmigen Fettsäuren werden durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung und viel Wasser gelöst (klare Lösung), die Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Die Bleisalze scheiden sich in zähen klumpigen Massen aus. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und knetet das Bleisalz unter Erwärmen nochmals mit Wasser durch, entfernt das anhängende Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten zerkleinert man das Bleipflaster, mischt es mit etwa dem dreifachen Volumen Gips oder Kaolin (schwach gebrannter Thon, zerkleinert) oder Sand, verreibt damit, bringt das Gemisch in einen trockenen Kolben, übergiesst mit dem doppelten bis dreifachen Volum Aether und lässt unter wiederholtem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen. Aus der filtrierten ätherischen Lösung fällt man das Blei durch Salzsäure vollständig aus, bringt die Aetherlösung in einen Schütteltrichter und schüttelt wiederholt mit Wasser durch. Die abgetrennte, durch ein trocknes Filter filtrierte, Lösung gibt beim Abdestillieren resp. Verdunsten Oelsäure. Die Reindarstellung beruht darauf, dass das ölsaure Blei in Aether löslich ist, palmitinsaures und stearinsaures dagegen nicht, jedoch löst sich aus Gemischen stets auch etwas palmitinsaures und stearinsaures Blei und es bleibt andererseits etwas ölsaures ungelöst im Rückstande.

Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure.

Man löst die festen Fettsäuren in 95 proc. Alkohol (auf je 1 g 20 ccm Alkohol), nimmt dann ein Zehntel von der Lösung ab und bestimmt, wieviel von einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat zur vollständigen Ausfällung erforderlich ist. Alsdann misst man 9 Mal soviel derselben Bleiacetatlösung ab und teilt dieselbe in 5 gleiche Teile. Man setzt das erste Fünftel zu der alkoholischen Fettsäurelösung hinzu, filtriert ab, fällt dann mit dem zweiten Fünftel etc. („fractionierte Fällung“). Jeder Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen, abgepresst, dann mit Salzsäure und Aether zersetzt, die

mit Wasser gewaschenen Aetherauszüge verdunstet und der Schmelzpunkt bestimmt[1]). — Eine vollständige Trennung der Palmitinsäure und Stearinsäure ist nur bei mehrmaliger Wiederholung der fractionierten Fällung zu erreichen. Davon, dass die festen Fettsäuren aus verschiedenen Säuren zusammengesetzt sind, kann man sich auch auf einfachem Wege überzeugen, indem man die heisse Lösung von 5 g der Fettsäure in 100 ccm 95 proc. Alkohol bis zum nächsten Tage stehen lässt, die ausgeschiedene Fettsäure abfiltriert, abpresst und den Schmelzpunkt bestimmt: derselbe liegt bei ca. 66°. Durch Verdunsten des Alkoholauszuges erhält man eine Säure vom Schmelzpunkt 56°. Beide Präparate stellen Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure dar. In dem ersteren überwiegt die Stearinsäure, in dem zweiten die Palmitinsäure.

Isolierung des Glycerins $C_3H_5(OH)_3$.

In der bei der Ausfällung der Fettsäuren aus der Seifenlösung erhaltenen wässerigen Lösung befindet sich das Glycerin neben Kaliumsulfat und freier Schwefelsäure. Man filtriert die Lösung, neutralisiert nahezu mit Natronlauge, dann vollends mit Natriumcarbonat, dampft anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad, soweit wie möglich, ein und vermischt den Rückstand mit 50 ccm Alkohol. Die nach einigem Stehen filtrierte Lösung dampft man auf dem Wasserbad wieder stark ein, nimmt mit Alkohol absol. auf, sodass das Volumen der Mischung im Ganzen 25 ccm beträgt. Ohne zu filtrieren, setzt man 25 ccm Aether hinzu, schüttelt gut durch, lässt einige Zeit, am besten bis zum nächsten Tage stehen. Hierdurch werden die noch vorhandenen Salze grösstenteils entfernt. Man filtriert und verdampft das ätherisch-alkoholische Filtrat vorsichtig auf einem schwach erwärmten Wasserbad. Das Glycerin wird in Form eines nur schwach gelb gefärbten Syrups von intensiv süssem Geschmack erhalten.

Reactionen.

1. Man mischt in einem Uhrglas einen Tropfen des Glycerins mit etwas Borax und bringt das Gemisch am

1) Hammelfett liefert mehr feste Fettsäuren, speciell Stearinsäure, wie Schweinefett.

Platindraht in die Bunsen'sche Flamme. Die Flamme färbt sich vorübergehend grün (Bildung von Borsäureglycerinester).

2. Mit einem Tropfen stellt man die Acroleinreaction an (siehe S. 207).

3. Den Rest verdünnt man mit Wasser (klare Lösung!), setzt Natronlauge hinzu, dann einige Tropfen Kupfersulfat. Das anfangs sich ausscheidende Kupferhydroxyd löst sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Dieselbe gibt beim Erhitzen keine Ausscheidung von Kupferoxydul, bleibt vielmehr unverändert (Unterschied von vielen Zuckerarten, namentlich Traubenzucker).

Kapitel XV: ***Dotter und Albumen des Hühnereies.***

a) Eidotter.

I. Zerlegung des Dotters in seine Bestandteile.
II. Darstellung von Vitellin, Nachweis von Lecithin.

b) Albumen.

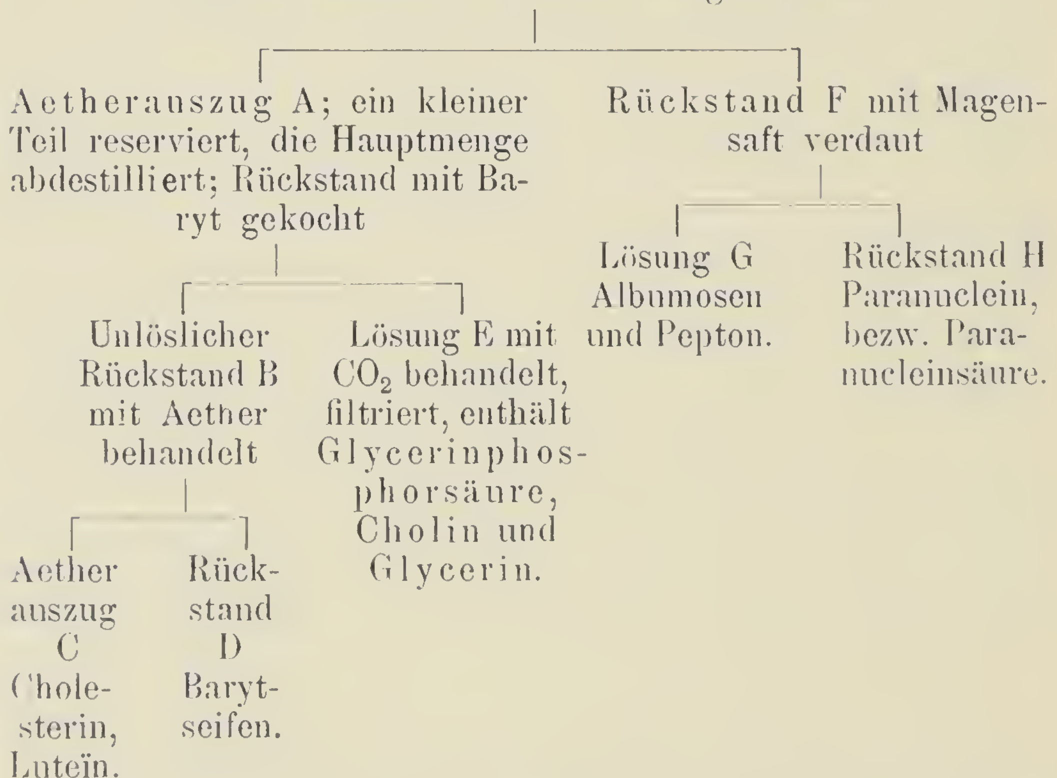
I. Reactionen des Eieralbumins.
II. Nachweis von Glucose im Albumen.
III. Darstellung von Ovomucoid.

---

a) Eidotter.

I. Zerlegung des Dotters in seine Bestandteile.

Hühner-Eidotter mit Aether ausgeschüttelt



10 Hühnereidotter werden in einer Flasche oder auch in einem weithalsigen Schütteltrichter mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Aether stark durch-

geschüttelt, der gelb gefärbte Aetherauszug abgegossen, sobald er sich gut abgeschieden hat. Geschieht dieses nicht gut, so setzt man etwas Alkohol hinzu. Der Aetherauszug wird durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert. Die Ausschüttelung wird so oft mit frischen Portionen Aether wiederholt, bis der Aether sich nur noch wenig gelb färbt. Der Aetherverbrauch lässt sich wesentlich beschränken, wenn man den Aetherauszug successiv abdestilliert und den abdestillierten Aether aufs Neue benutzt. Ein kleiner Teil des ersten Aetherauszuges wird zu Reactionen reserviert.

Die Hauptmenge des Aetherauszuges A wird abdestilliert, der Rückstand unter Erwärmen event. unter Nachspülen mit kleinen Quantitäten Aether möglichst aus dem Kolben herausgebracht in eine Abdampfschale, am besten emaillierte eiserne Schale (der Aether, wenn solcher angewendet wurde, wird durch Verdunsten auf dem Wasserbad verjagt) und in dieser anhaltend mit 50 g krystallisiertem Baryumhydrat und 400 ccm Wasser unter zeitweisem Ersatz des Verdampfenden gekocht. Dabei wird das Fett in Fettsäuren, welche unlösliche Barytseifen bilden, und Glycerin gespalten, das Lecithin in Fettsäuren (Barytseifen), Glycerinphosphorsäure und Cholin.

Die Verseifung ist schwer vollständig zu Ende zu führen, jedoch ist dieses für die weitere Bearbeitung sehr wünschenswert. Am besten trennt man die in zähen Klumpen ausgeschiedenen Barytseifen, welche event. noch viel unzersetzte Substanz enthalten, von der wässerigen Flüssigkeit ab, extrahiert sie mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und kocht den Verdampfungsrückstand auf's Neue mit der Barytlösung. Die Zersetzung ist vollständig, wenn Proben des Aetherauszuges der Barytseifen nach dem Verdunsten keine Acroleïnreaction mehr geben (siehe das Kapitel „Unterhautfettgewebe", S. 207).

Schliesslich werden die Barytseifen durch Filtration von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen.

Die rohen Barytseifen B werden durch Erhitzen in der Abdampfschale möglichst von Wasser befreit, (event. zum Teil durch Abgiessen) dann nach völligem Erkalten möglichst zerkleinert, in einen Kolben gebracht, in diesem mehrmals mit Aether übergossen, bis sie fast ganz entfärbt sind, filtriert.

Der Aetherauszug C wird abdestilliert; der Rück-

stand liefert beim Stehen Cholesterin, welches abgepresst und durch eine oder die andere Reaction identificiert wird (siehe das Kapitel „Gallensteine“ S. 161). Das Papier, welches zum Abpressen des Cholesterins gedient hatte, wird mit Aether extrahiert, dieser spectroskopisch untersucht (Luteïn). Bei der langdauernden Behandlung wird indessen das Luteïn häufig so verändert, dass es auf diesem Wege nicht sicher nachgewiesen werden kann. Man benutzt daher zweckmässig zum Nachweis den reservierten Teil der ursprünglichen Aetherlösung. Bei der spectroskopischen Untersuchung derselben zeigt sich das Blau des Spectrums vollständig ausgelöscht; bei entsprechender Verdünnung mit Aether tritt ein Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau auf, ferner noch eine Andeutung eines zweiten Streifens im Blau. Eine Probe der Aetherlösung entfärbt sich bei Zusatz von starker Salpetersäure schnell nach flüchtiger Grünfärbung. Der grössere Rest des reservierten Teils der Aetherlösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst.

Ein Teil der Chloroformlösung wird mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt: der Farbstoff geht nicht in die alkalische Lösung über (Unterschied von Bilirubin resp. Haematoidin).

Ein anderer Teil mit starker Salpetersäure versetzt und umgeschüttelt: zuerst Blaufärbung, dann Entfärbung.

Ein dritter Teil mit concentrierter Schwefelsäure versetzt: Blaufärbung.

Den Rückstand D verreibt man in einer Reibschale mit Salzsäure im Ueberschuss, bringt den Brei in einen Scheidetrichter, setzt noch etwas Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Man lässt die wässrige chlorbaryumhaltige Flüssigkeit abfliessen und schüttelt den Aetherauszug noch mehrmals mit Wasser durch. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten Fettsäuren (betreffs des Nachweises siehe das Kapitel „Unterhautfettgewebe“ S. 209).

Die Lösung E wird durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, von Baryumcarbonat abfiltriert. Dieselbe enthält Glycerin, Glycerinphosphorsäure und Cholin. Sie wird möglichst eingedampft. Zum Nachweis der Glycerinphosphorsäure

$C_3H_5(OH)_2PO_4H_2$ verreibt man einen Teil des beim Eindampfen bleibenden Rückstandes mit dem mehrfachen Volumen Salpetermischung, erhitzt in einem Tiegel zum Schmelzen und weist in der Schmelze Phosphorsäure nach, am Besten mit molybdänsaurem Ammon (siehe das Kapitel „Milch" S. 86). Da Baryumphosphat in Wasser unlöslich ist, so beweist der Nachweis der Phosphorsäure in diesem Falle die Gegenwart einer phosphorhaltigen Säure, welche mit Baryum ein lösliches Salz bildet, als solche ist nur die Glycerinphosphorsäure bekannt.

Zum Nachweis des Cholins, Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd $\left.\begin{matrix} HO.C_2.H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N.OH$

zieht man den grösseren Teil des beim Eindampfen der Lösung E bleibenden Rückstandes mit Alkohol absolut. aus[1], fällt die Lösung mit Platinchlorid, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol nach und krystallisiert das erhaltene Cholinplatinchlorid aus Wasser um. Dasselbe krystallisiert in grossen orangeroten Prismen oder sechsseitigen Tafeln.

Der Rückstand F wird durch Verreiben in einer Reibschale vom Aether befreit, dann 24—48 Stunden mit 1 Liter künstlichem Magensaft (siehe das Kapitel „Verdauung" S. 114) digeriert. Das Eiweiss geht in Form von Acidalbumin, Albumose und Pepton in Lösung, als unlöslicher Rückstand bleibt Paranuclein bezw. ein Gemisch von Paranuclein und Paranucleinsäure[2]. Man filtriert dasselbe ab, wäscht es mit Wasser, Alkohol, Aether und ermittelt den Phosphorgehalt durch Schmelzen mit Soda + Salpeter.

II. Darstellung von Vitellin, directer Nachweis von Lecithin.

2 Eidotter werden in einem breithalsigen Glasstöpselglas mit 200 ccm reinem säurefreien Aether kräftig durch-

---

1) Dabei bleibt glycerinphosphorsaurer Baryt unlöslich zurück, jedoch geht stets ein erheblicher Teil der Glycerinphosphorsäure in Lösung, vermutlich als glycerinphosphorsaures Cholin, indem das Cholin beim Einleiten von Kohlensäure wie Ammoniumcarbonat wirkt, d. h. aus dem glycerinphosphorsauren Baryt Baryumcarbonat ausfällt.

2) Die Rückstände zeigen mitunter einen sehr hohen Phosphorgehalt, bis etwa 9 pCt.

geschüttelt, dann 5 ccm Alkohol hinzugesetzt. Der Alkoholzusatz hat die Wirkung, dass sich aus der gleichmässig trüben Mischung ein zäher, schleimiger, klebriger Niederschlag absetzt[1]). Man giesst die Aetherlösung möglichst vollständig ab, giesst dann 100 ccm 15 procentiger Kochsalzlösung auf. Beim Umschütteln löst sich der Niederschlag in der Kochsalzlösung zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf; man bringt die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie mit dem gleichen Volumen Aether durch. Sie wird dabei fast, aber nicht ganz klar. Man trennt die wässrige Flüssigkeit ab und lässt sie bis zum nächsten Tage stehen; es tritt dann meistens eine neue Trübung ein, welche sich durch nochmaliges Schütteln mit Aether beseitigen lässt. Die wiederum abgetrennte wässrige Flüssigkeit wird gemessen und in das 10 fache Volumen destilliertes Wasser eingegossen. Der entstehende äusserst zarte Niederschlag wird am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. In diesem Zustand enthält der Niederschlag noch beträchtliche Quantitäten von Lecithin, von dem es zweifelhaft ist, ob es dem Nucleoalbumin, als welches das Vitellin zu betrachten ist, nur anhaftet oder chemisch damit verbunden ist. Man bringt den Niederschlag in einen Kolben und kocht ihn auf dem Wasserbad mit Alkohol absolutus aus, filtriert ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Aether, verreibt schliesslich zur Vertreibung des Aethers in der Reibschale oder bringt über Schwefelsäure in den Exsiccator resp. Vacuum. Man erhält so ein feines weisses oder leicht gelbliches Pulver, dessen Phosphorgehalt nur 0,95 pCt. beträgt. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind wesentlich andere, als die des frischen noch lecithinhaltigen Niederschlages; vermutlich geht das Vitellin beim Kochen mit Alkohol in coagulierten Zustand über, jedoch ist bisher kein Verfahren bekannt, welches ermöglicht, das Vitellin von Lecithin zu befreien, ohne dasselbe gleichzeitig zu coagulieren.

---

1) Nicht selten kommt es vor, dass sich schon beim Schütteln mit Aether allein ein Niederschlag absetzt; dieser Niederschlag ist stets flockig und löst sich nicht in Kochsalzlösung. Sobald diese Erscheinung zur Beobachtung kommt, ist die weitere Bearbeitung als nutzlos aufzugeben. Vermutlich ist das Alter der Eier von Einfluss auf ihr Verhalten.

Die alkoholische Lösung liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen gelblichen zähen Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Lecithin besteht[1]).

b) Das Albumen.

Das Albumen des Eies besteht hauptsächlich aus einer concentrierten etwa 11—12 procentigen Lösung eines specifischen Eiweisskörpers, des Ovalbumins, Eiereiweiss oder Eieralbumin, welche in ein, an Quantität sehr zurücktretendes, Maschenwerk von Membranen eingeschlossen ist. Neben dem Eieralbumin sind auch sehr kleine Quantitäten eines Globulins, ferner Ovomucoid. Traubenzucker und Aschenbestandteile vorhanden.

I. Reactionen des Eieralbumins.

Zur Anstellung von Eiweissreactionen werden 20 ccm Albumen mit 150 cccm Wasser in einem Kolben kräftig durchgeschüttelt, dann filtriert. Die (ca. 1,5 procentige) Lösung muss, abgesehen von einer leichten Opalescenz, klar sein. Die ersten Anteile des Filtrates sind häufig trüb; man giesst sie zur Klärung auf das Filter zurück. Man prüft die Reaction und wiederholt die beim Blutserum (siehe das Kapitel „Blut") beschriebenen Reactionen. Dieselben sind denen des verdünnten Serum sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch in einigen Einzelheiten.

1. Beim Erhitzen zum Sieden trübt sich die Lösung weisslich, und zwar stärker, als die Serumlösung, eine Ausscheidung von coaguliertem Albumin tritt jedoch nicht ein. Dieselbe erfolgt bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure. Die Ausscheidung ist nicht so flockig, wie beim Serumalbumin, sondern sieht etwas gequollen aus. Ein weiterer Zusatz von Essigsäure löst den Niederschlag

1) Es liegt nahe, die Darstellung des Vitellins mit der unter I angegebenen Bearbeitung des Eidotters zu vereinigen, allein es hat sich ergeben, dass dieses im Allgemeinen nicht zweckmässig ist, weil sich der bei der Bearbeitung der grossen Quantitäten bleibende Rückstand in der Regel nicht mehr gut in Kochsalzlösung löst; vermutlich ist die lange Dauer der Bearbeitung Schuld daran.

nicht so leicht, wie beim Serumalbumin[1]). No. 2, 3, 4 wie beim Serum.

5. Eine Probe wird mit dem halben Volumen Natronlauge erhitzt: es bildet sich Alkalialbuminat: neutralisiert man die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so scheidet sich Albuminat aus. Im Ueberschuss der Säure löst sich dieses weit schwieriger, wie beim Serum.

6. und 7. wie beim Serum.

8. Versetzt man eine Probe mit Salpetersäure bis zur bleibenden Fällung, dann mit dem gleichen Volumen Alkohol absolut., so löst sich das ausgefällte Albumin nicht oder nur sehr unbedeutend (Unterschied von Serumalbumin).

9. Setzt man zu einer Probe starke Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., so entsteht ein Niederschlag, welcher sich noch nicht löst, wenn die Quantität der Salpetersäure etwa das halbe Volumen der Eiweisslösung beträgt. Hierzu ist vielmehr grösserer Zusatz oder Erwärmen erforderlich (Unterschied von Serumalbumin).

10. Beim Durchschütteln einer Probe mit dem gleichen Volumen Aether tritt allmälig Gerinnung ein.

11. Erhitzt man eine Probe nach dem Zusatz des gleichen Volumens Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und einigen (etwa 3) Tropfen von neutralem Bleiacetat, so schwärzt sie sich. Die Schwärzung ist stärker, wie beim Serumalbumin. Säuert man die Probe dann mit Salzsäure an, so entsteht nicht, wie dort, eine gleichmässig getrübte graugelbe Flüssigkeit, sondern es scheiden sich grobe, schwarzgrau gefärbte Flocken aus, während die Flüssigkeit sich fast ganz klärt. Dieser Unterschied beruht darauf, dass 1. aus dem Eieralbumin sich mehr Schwefel abspaltet, 2. das Albuminat aus Eieralbumin sich schwieriger in Salzsäure löst, als das Albuminat aus Serumalbumin. —

Die Reactionen der zehnfach verdünnten Lösung stimmen mit den für das entsprechend verdünnte Serum angeführten ganz überein.

---

1) Der Ausdruck „Serumalbumin“ ist hier nur der Kürze wegen gebraucht an Stelle von „Eiweisskörper des Blutserums“.

II. Nachweis des Traubenzuckers.

Das Weisse eines Hühnereies wird mit dem zehnfachen Volumen (ca. 200 ccm) Wasser durchgeschüttelt, in einer nicht zu kleinen Abdampfschale, unter Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen Reaction, erhitzt, schliesslich auf freiem Feuer unter gutem Umrühren zum wallenden Sieden erhitzt (Vorsicht des starken Schäumens wegen), bis das Eiweiss sich klumpig abgeschieden hat und die Flüssigkeit ganz klar erscheint. Alsdann filtriert man, wäscht etwas mit Wasser nach und dampft Filtrat + Waschwasser auf freiem Feuer auf ein kleines Volumen, ca. 10—12 ccm ein. Die Hälfte davon dient zur Anstellung der Trommer'schen Probe mit Natronlauge + Kupfersulfat, die andere Hälfte zur Gährungsprobe. Beide fallen unzweifelhaft positiv aus.

III. Darstellung von Ovomucoid.

Im Albumen des Hühnereies ist ausser dem Ovalbumin noch eine mucinähnliche Substanz — Ovomucoid — in nicht unbeträchtlicher Quantität (etwa $^1/_8$ der organischen Trockensubstanz) enthalten, welche nicht coagulierbar und durch ein sehr eigentümliches physikalisches Verhalten charakterisiert ist.

Zur Darstellung versetzt man das Weisse von 3 Hühnereiern mit dem 4 fachen Volumen Wasser, schüttelt gut durch, filtriert oder coliert, giesst das Filtrat in das $1^1/_2$ fache Volumen siedendes Wasser und erhitzt unter Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen oder minimal sauren Reaction und gutem Umrühren auf freiem Feuer, zuletzt bis zum wallenden Sieden. Man filtriert, dampft das Filtrat (eine Probe desselben darf von Quecksilberchlorid nicht gefällt werden), anfangs auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad bis auf etwa 20 ccm ein und giesst die nötigenfalls noch einmal filtrierte Lösung in 100 ccm Alkohol absolutus ein, filtriert ab, wäscht einmal mit gewöhnlichem Alkohol, einmal mit Alkohol absolut., entwässert mit Aether.

Man löst das so erhaltene Ovomucoid, welches ein feines weisses Pulver darstellt, in 100 ccm Wasser auf und teilt die Lösung in 3 gleiche Teile.

1. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne: es hinterbleibt eine hornartige Substanz. Mit

Wasser übergossen und stehengelassen quillt dieselbe geléeartig auf.

2. Quecksilberchlorid gibt keinen Niederschlag, wohl aber Tannin und Phosphorwolframsäure + Salzsäure. Die Millon'sche und Biuret-Reaction ist positiv.

3. Den 3. Teil versetzt man mit 5—6 ccm Salzsäure, erhitzt zum Sieden, hält 5 Minuten in gelindem Sieden, lässt erkalten, neutralisiert und stellt Zuckerproben nach Trommer und mit alkalischer Kupfersulfatlösung (s. S. 129) an. Die Ausscheidung von Kupferoxydul erfolgt häufig erst beim Abkühlen resp. Stehenlassen. Der abgespaltene reducierende Körper ist Glucosamin $C_6H_{11}O_5NH_2$.

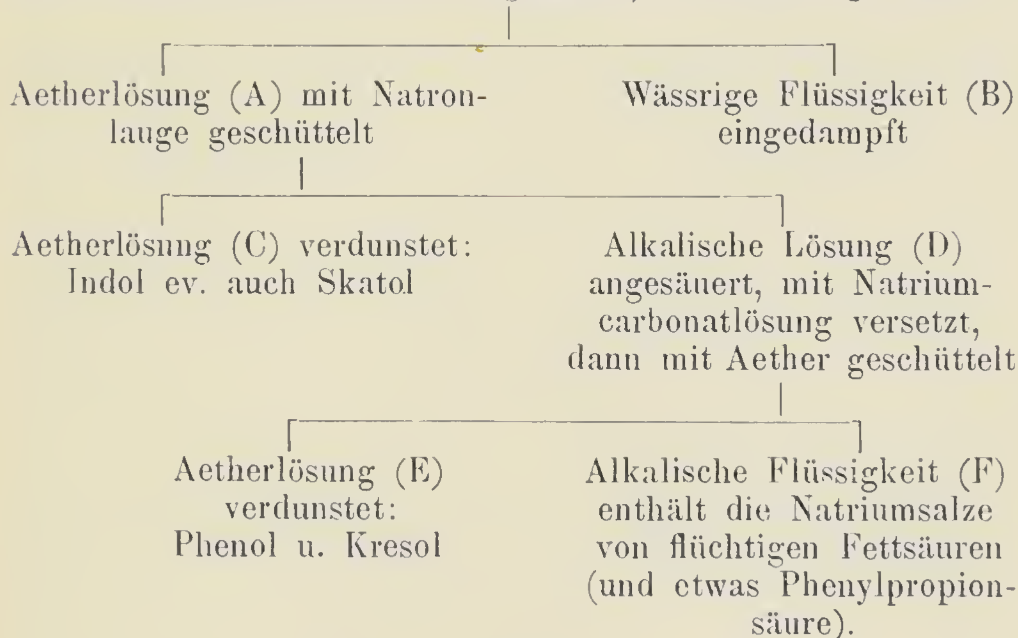
Kapitel XVI: Untersuchung der Eiweissfäulnis.

I. Abgekürzte Form.

500 g gehacktes Fleisch, 2 Liter Wasser, 60 ccm kalt gesättigte Natriumcarbonatlösung werden in eine Flasche gebracht, gut durchgeschüttelt und 6—8 Tage bei etwa 40° digeriert; die Flasche wird dabei locker verschlossen. Nach der angegebenen Zeit wird die ganze Masse ohne Zusatz von Säuren der Destillation unterworfen. Wenn der Inhalt des Destillierkolbens resp. der Retorte dicklich zu werden anfängt, lässt man erkalten, setzt noch ein Liter Wasser hinzu und destilliert auf's Neue. Destillat und Rückstand werden besonders bearbeitet.

a) Behandlung des Destillates[1]).

Das Destillat mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt



Das Ausschütteln des ersten Destillates geschieht zweckmässig im Schütteltrichter und zwar in einzelnen Portionen von je etwa 300 ccm mit 200 ccm Aether. Man lässt nach tüchtigem Durchschütteln die wässrige

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, IX, S. 492.

Flüssigkeit B ab, giesst ein neues Quantum des Destillates ein etc. Da etwas Aether vom Wasser aufgenommen wird, so setzt man jedesmal etwas neuen Aether hinzu.

Ist sämtliches Destillat ausgeschüttelt, so vereinigt man die wässrige Flüssigkeit B in einer grossen Schale und lässt diese ruhig stehen, bis der gelöste Aether von selbst verdunstet ist, alsdann dampft man sie ein: es hinterbleibt eine weisse Salzmasse, welche ganz überwiegend aus Chlorammonium besteht.

Die Aetherlösung A wird nun sehr anhaltend mit dem gleichen Volumen Wasser und 50 ccm Natronlauge geschüttelt. Dabei gehen die durch die Fäulniss gebildeten flüchtigen Säuren in die alkalische Lösung D über, während Indol resp. auch Skatol in der Aetherlösung bleiben. Man destilliert den Aetherauszug (jetzt mit C bezeichnet) bei gelinder Wärme ab und lässt ihn vollends freiwillig verdunsten. Es hinterbleibt unreines Indol. Betreffs der Reactionen desselben vergl. die Ausführungen zu dem ausführlichen Schema.

Die alkalische Lösung D wird aufs Neue mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch von freier Kohlensäure sauer resp. neutral reagiert (eine abgenommene Probe muss nach dem Erhitzen alkalische Reaction zeigen), mit Aether geschüttelt. Dabei gehen Phenol und Kresol in den Aether über, während die flüchtigen Fettsäuren als Alkalisalze in der wässrigen Lösung bleiben. Da sich beim Schütteln Kohlensäure entwickelt, so besteht im Schütteltrichter ziemlich starker Druck, es ist deshalb Vorsicht nötig und der Stöpsel desselben wiederholt zu lüften bezw. der Schütteltrichter umzukehren und der Hahn zu öffnen. Die Aetherlösung E wird von der wässrigen Flüssigkeit F abgetrennt.

Die ätherische Lösung E hinterlässt, verdunstet, ein noch unreines Gemisch von Phenol und Kresol, hauptsächlich Parakresol. Um sich von der Gegenwart dieser Substanzen zu überzeugen, erhitzt man das Oel in einem Kolben mit Wasser, lässt erkalten.

1. Eine Probe der Lösung versetzt man mit Eisenchloridlösung: schmutzig-blaugraue Färbung.

2. Eine zweite Probe wird mit Millon'schem Reagens erwärmt: Rotfärbung.

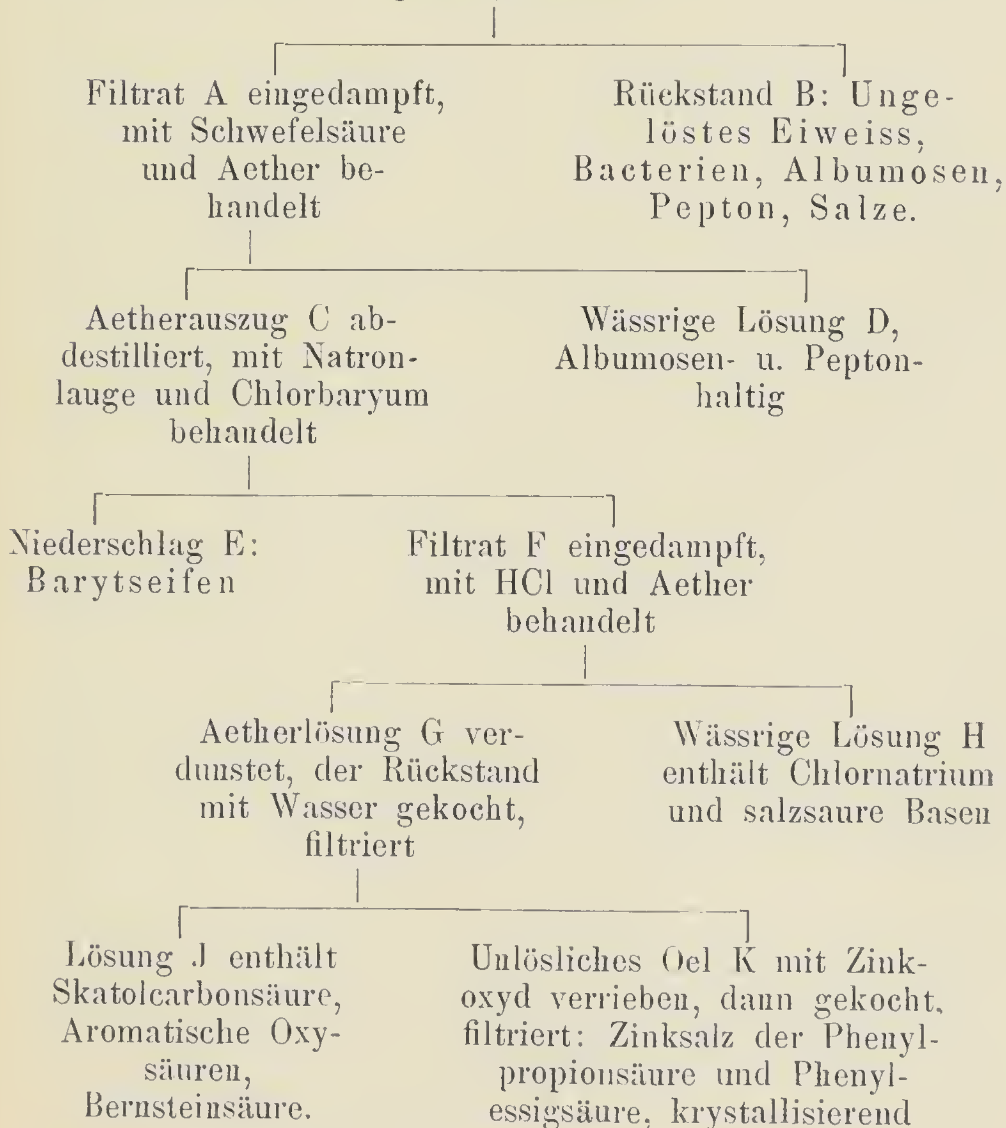
3. Eine dritte Probe wird mit Bromwasser versetzt:

Niederschlag von Tribromphenol und Tribromkresol (resp. noch anderen Bromverbindungen, siehe Kapitel Harn „Phenol" S. 174 u. 175).

Genaueres betreffs des Phenols und Kresols siehe bei den Ausführungen zu dem ausführlicheren Schema.

Die wässrige Flüssigkeit F wird wieder in den Schütteltrichter gebracht, mit Salzsäure stark angesäuert und mit wenig Aether geschüttelt (Vorsicht wegen der dabei sich entwickelnden Kohlensäure). Die abgetrennte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten flüchtige fette Säuren, denen noch eine kleine Quantität von Homologen der Benzoësäure beigemischt ist.

b) Behandlung des Destillationsrückstandes.



Der Destillationsrückstand zeigt saure Reaction. Um beim Eindampfen ein Entweichen von Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure mit den Wasserdämpfen zu verhüten, muss man denselben durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisieren. Da die Flüssigkeit noch Ammonsalze enthält, muss man von Zeit zu Zeit immer wieder auf's Neue alkalisieren. Man dampft bis zum Sirup ein, fällt mit dem mehrfachen Volum Alkohol und filtriert, am besten erst am nächsten Tage, von dem aus ungelöstem Eiweiss etc. bestehenden Niederschlag B ab.

Das Filtrat A wird durch Eindampfen auf dem Wasserbad von Alkohol befreit, der Rückstand in 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 procentig = 200 g H_2SO_4 im Liter) gelöst und wiederholt, jedoch nicht zu heftig, mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether setzt sich oft sehr schwer ab und es ist nicht selten notwendig, zum Zweck der Abscheidung des Aethers Alkohol hinzuzufügen.

Die zurückbleibende wässrige Lösung D enthält neben freier Schwefelsäuse noch Albumosen und Pepton.

Der Aetherauszug C wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Natronlauge gelöst (bis zur alkalischen Reaction) und zur Ausfällung von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure mit Chlorbaryumlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, nach einigem Stehen filtriert.

Der Niederschlag E besteht aus Barytseifen.

Das Filtrat F wird bis zum Volum von etwa 100 ccm eingedampft, dann im Schütteltrichter mit 100 ccm Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Die abgetrennte Aetherlösung G wird abdestilliert, dann auf dem Wasserbad eingedampft, das zurückbleibende Oel mit heissem Wasser in einen Kolben gespritzt und mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht, erkalten gelassen, filtriert.

Die wässrige Lösung H enthält Chlornatrium und salzsaure Basen. Will man dieselben darstellen, so dampft man die Lösung möglichst weit ein und zieht den Rückstand mit Alkohol absolut. aus. Die nach einigem Stehen abfiltrierte Lösung wird auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol absolut. extrahiert und dieses Verfahren dann so lange wiederholt, bis der Rückstand sich ganz klar in Alkohol absolut. löst. Der nunmehr beim Verdunsten bleibende Rückstand von salzsauren Basen — hauptsächlich der salzsauren δ-Amidovalerian-

säure[1]), $C_5H_{11}NO_2HCl$ — erstarrt bei Anwendung von Fleisch allmälig, bei Anwendung von Fibrin und Leim unmittelbar nach dem Erkalten krystallinisch.

Die wässrige Lösung J enthält Skatolcarbonsäure und Oxysäuren, die durch Reactionen nachzuweisen sind, die Skatolcarbonsäure namentlich durch die Reaction mit Eisenchlorid, die Oxysäuren durch die Reaction mit Millon'schem Reagens und Bromwasser (siehe hierüber weiter unten die Ausführungen zu dem ausführlichen Schema).

Das in Wasser unlösliche Oel K wird in der Reibschale mit Zinkoxyd verrieben, das Gemisch mit Wasser in einem Kolben gespült und zum Sieden erhitzt, heiss filtriert, aus dem Filtrat krystallisiert sehr bald ein Zinksalz aus, meistens ein Gemisch der Zinksalze der beiden Säuren.

II. Ausführlichere Untersuchung.

2 Kilo Blutfibrin werden mit 8 Liter Wasser, welchem 2 g Kaliumphosphat (KH_2PO_4) und 1 g krystallisiertes Magnesiumsulfat zugesetzt sind, in einem Kolben oder Flasche übergossen, 200—240 ccm kaltgesättigte Natriumcarbonatlösung hinzugefügt und der Kolbeninhalt mit Fleischmaceration geimpft. Man erhält dieselbe, indem man ein Gemisch von 10 g feingehacktem Fleisch mit 100 ccm Wasser und 1—2 ccm Natriumcarbonatlösung 24 Stunden bei 40—42° stehen lässt. Man setzt von dieser Mischung einige ccm, zweckmässig auch einige feste Partikelchen dem Kolbeninhalt hinzu. Der Kolben ist mit einem Kork verschlossen, welcher in der Bohrung eine Glasröhre mit Gummischlauch trägt. Der Schlauch steht mit einer Waschflasche in Verbindung, welche 3 procentige Quecksilbercyanidlösung enthält. Hierdurch wird das von Nencki in den Fäulnisgasen entdeckte Methylmercaptan unter Bildung von Quecksilbermercaptid gebunden. Diese Einrichtung trägt zur Verminderung des Fäulnissgeruches in dem Raume, in welchem der Versuch stattfindet, wesentlich bei.

Man digeriert etwa 6 Tage, auch länger, und destilliert dann die Mischung, am besten aus einer grossen Blechflasche. Das Destillat wird gemessen. Sobald 7 l über-

1) Vgl. H. Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 31, S. 776.

destilliert sind, giesst man etwa $2^1/_2$ l Wasser in das Destillationsgefäss und destilliert ebensoviel ab. In das stark ammoniakalische Destillat gehen Indol und Skatol so gut wie vollständig, Phenol bis auf ganz verschwindend kleine Reste über. Ausserdem befinden sich im Destillat — abgesehen von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Ammoniumbasen — noch kleine Mengen flüchtiger fetter und aromatischer Säuren, während der grössere Teil dieser Säuren als Natriumsalze im Destillationsrückstand bleiben. Der Gang der Verarbeitung des Destillates und des Destillationsrückstandes ist, abgesehen von kleinen Modifikationen, derselbe, nur mit dem Unterschied, dass die Isolierung resp. Reinigung der Producte, bei der grösseren zu Gebote stehenden Quantität der Substanzen, weiter getrieben werden kann.

a) Destillat.

1. Zur Bindung des lästigen Schwefelwasserstoffs empfiehlt es sich, dem Destillat etwas Kupfersulfatlösung hinzuzusetzen und vom Kupfersulfid abzufiltrieren. Die wässerige Flüssigkeit B wird, wie sonst, eingedampft, da sie aber Kupfersulfat enthält, destilliert man zweckmässig den Rückstand mit Natronlauge, fängt das Ammoniak in Salzsäure auf und dampft die so erhaltene Lösung ein. Hat man kein Kupfersulfat angewendet, so kann dieser Umweg entbehrt werden. Zur Untersuchung auf primäre Amine wird der so erhaltene Rückstand in der üblichen Weise mit Alkohol ausgezogen, welcher Chlorammonium grösstenteils ungelöst lässt, der filtrierte alkoholische Auszug verdunstet, der Rückstand mit Alkohol absolutus aufgenommen und filtriert, ev. dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Der Alkoholauszug wird durch Erhitzen mit Choroform und Natronlauge auf seinen Gehalt an primären Aminen geprüft: Isonitril- oder Carbylaminreaction. Fällt die Reaction stark positiv aus, so kann man die Darstellung der Platinverbindung der primären Amine versuchen und den Platingehalt derselben feststellen.

2. Das beim Verdunsten der Aetherlösung C erhaltene Indol ist noch nicht rein, sondern namentlich mit Phenol resp. Kresol verunreinigt. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, spritzt man es mit heissem Wasser in einen Kolben, setzt Natronlauge hinzu und destilliert, am besten im Dampfstrom. Das Indol geht teils als

halbgeschmolzene weisse Masse, teils in Form von Blättchen in das vorgelegte Kölbchen über, zum Teil setzt es sich im Kühlrohr fest. Aus diesem bringt man es, wenn ein weiteres Uebergehen von Indol nicht mehr zu bemerken ist, am besten dadurch in die Vorlage, dass man an die Stelle des Destilliergefässes ein Kölbchen mit Aether an den Kühler ansetzt und dasselbe gelind wärmt. Der im Kühlrohr sich verdichtende Aether löst das Indol auf und die ätherische Lösung fliesst in die Vorlage; schliesslich wird sämtliches Indol mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung abgetrennt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, event. nach vorgängiger Concentration durch Abdestillieren. — Die im Destillierkolben gebliebene alkalische Flüssigkeit vereinigt man mit der alkalischen Lösung D.

Sehr häufig ist das so gewonnene Indol skatolhaltig. Zur Erkennung dieser Beimischung genügt es, wenn sie einigermassen erheblich ist, eine Probe des Indols mit Wasser zu destillieren: die ersten Tropfen des Destillates enthalten vorwiegend Skatol in perlmutterglänzenden Blättchen, da Skatol mit Wasserdämpfen weit leichter flüchtig ist, wie Indol[1]).

3. Das durch Verdunsten der Aetherlösung E erhaltene rohe Gemisch von Phenol und Kresol ist gleichfalls durch Destillation im Dampfstrom event. unter Alkalisieren mit etwas Natriumcarbonat, wobei allerdings ein kleiner Teil dieser Substanzen verloren geht, zu reinigen. Aus dem Destillat führt man die in Frage stehenden Substanzen auf's Neue in Aetherlösung über.

4. Die aus der alkalischen Flüssigkeit F erhaltene Säure vereinigt man mit der aus dem Destillationsrückstand erhaltenen flüchtigen Säure (siehe weiter unten).

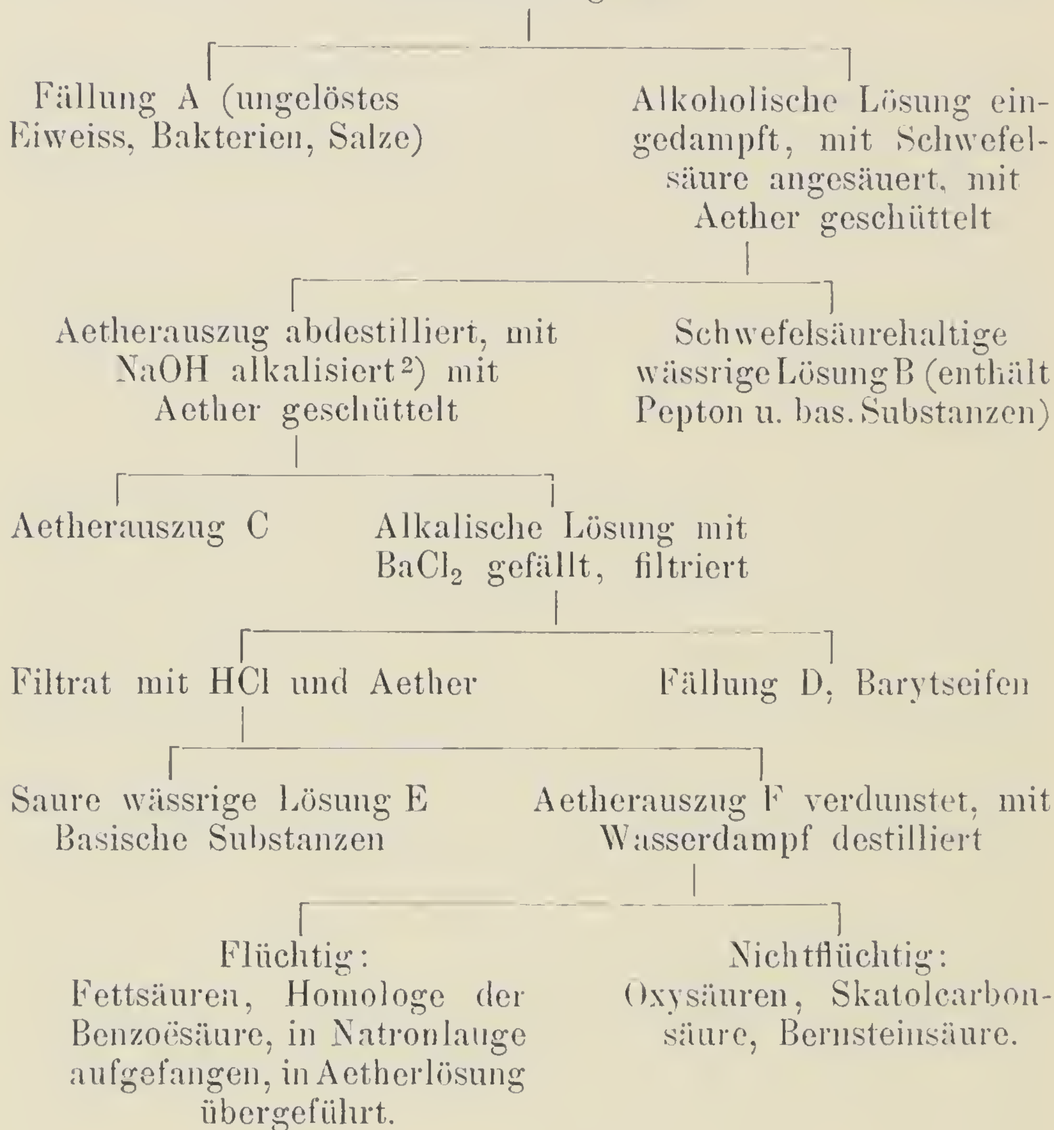
b) Destillationsrückstand.

Entsprechend der grösseren Quantität des angewendeten Eiweissmaterials ist auch die Quantität der Reagentien entsprechend zu vergrössern (etwa auf das Vierfache). Die genauere Bearbeitung bezieht sich namentlich auf die im Destillationsrückstand enthaltenen Säuren, aber auch sonst sind einige Modificationen zweckmässig, welche die Reindarstellung der einzelnen Fäulnissproducte erleichtern.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, VIII. S. 438.

Man benutzt zweckmässig folgendes Schema[1]).

Verarbeitung des Destillationsrückstandes.



Dazu sei Folgendes bemerkt:

Der beim Abdestillieren des Aetherauszuges F bleibende ölige Rückstand, welcher flüchtige Säuren, Oxysäuren, Skatolcarbonsäure und Bernsteinsäure enthält, wird im Kolben mit einem starken Dampfstrom destilliert, welcher

1) Die Untersuchung auf Ptomaine ist in den nachfolgenden Gang nicht aufgenommen worden, es muss in dieser Beziehung auf „Brieger: Untersuchungen über Ptomaine", Berlin 1885—86, verwiesen werden.

2) Die erforderliche Quantität Natronlauge wird gemessen.

zweckmässig vorher ein gelind erhitztes Kupferrohr passiert.[1]) Zu stark darf man dieses nicht erhitzen, da sonst die Skatolcarbonsäure zu einem beträchtlichen Teil verharzt. Ganz zu vermeiden ist diese Verharzung indessen in keinem Fall. Die Dämpfe werden direct in Natronlauge geleitet, welche sich natürlich stark erhitzt.

Man tut gut, im Anfang den Dampfstrom nicht zu stark zu machen, da sonst zuviel von den Säuren unabsorbiert entweicht. Für die Bemessung der vorzulegenden Quantität Natronlauge gibt die vorhergehende Verarbeitung des Destillationsrückstandes hinreichenden Anhalt: man wird etwa dieselbe Quantität vorzulegen haben, welche man zur Alkalisierung des ersten sauren Aetherauszuges gebraucht hat. Die vollständige Austreibung der flüchtigen Säuren dauert ziemlich lange, 24—36 Stunden. Als Kriterium dient das Verhalten einer zur Probe vorgelegten sehr schwach alkalischen Flüssigkeit (1—2 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge enthaltend): ist diese nach einer Stunde noch alkalisch, so ist die Destillation als beendigt anzusehen.

Die gesamten alkalischen Lösungen werden auf dem Wasserbad eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure stark angesäuert[2]) und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten der Aetherauszüge bleibende Rückstand wird aus einem Siedekölbchen mit eingesetztem Thermometer destilliert. Zuerst destillieren die flüchtigen Fettsäuren. Die Vorlage wird gewechselt, wenn der Siedepunkt auf etwa 260° gestiegen ist, und die Destillation fortgesetzt, bis sich nur noch ein geringer Rückstand im Kölbchen befindet. Man erhält so ein Gemisch von Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure, aus welchem sich häufig, aber nicht constant, eine der beiden Säuren ausscheidet.

Eine glatte Trennung derselben ist zur Zeit noch nicht bekannt, zur Erkennung beider neben einander lässt sich entweder das Verhalten im Tierkörper benutzen — Phenylpropionsäure geht in Hippursäure, Phenylessigsäure in Phenacetursäure über, welche leicht zu trennen sind[3]) —,

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, IX, S. 493.

2) Zur Erkennung der Gegenwart freier Salzsäure dient die Reaction einiger Tropfen der Flüssigkeit im Methylviolet nach dem ersten Ausschütteln mit Aether.

3) Zeitschrifr f. phys. Chemie, IX, S. 503.

oder eine der angegebenen Methoden ohne Vermittelung des Tierkörpers[1]). Will man nur die Gegenwart von Homologen der Benzoësäure constatieren, so genügt die Anstellung der Lücke'schen Reaction (siehe S. 174).

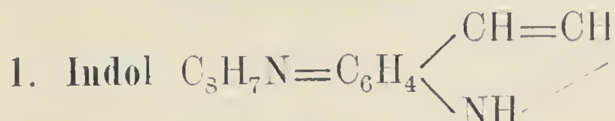
Die nach Abtreibung der flüchtigen Säure im Destillationskolben befindliche Lösung, welche nun also noch die Skatolcarbonsäure, Oxysäuren und Bernsteinsäure enthält, trübt sich allmälig beim Erkalten und setzt etwas harzige Substanz ab. Sie muss filtriert werden, sobald sich die Trübung so weit verdichtet hat, dass die Filtration möglich ist (nach einigen Stunden). Aus dem klaren Filtrat setzen sich dann bei 24stündigem Stehen in der Kälte, am besten im Eisschrank, kreidige weisse Körnchen von reiner Skatolcarbonsäure ab. Durch Einkochen der wässrigen von Skatolcarbonsäure getrennten Lösung auf das halbe Volumen im Kolben ist oft noch eine neue Ausscheidung von Skatolcarbonsäure zu erhalten, nie ist sie indessen ganz vollständig, ein Teil bleibt stets mit den aromatischen Oxysäuren und der Bernsteinsäure zusammen in der wässrigen Lösung zurück. Auch die Trennung der Oxysäuren und der Bernsteinsäure ist bisher nicht vollständig ausführbar. Schüttelt man die wässrige Lösung mit reinem Aether, so gehen die Oxysäuren nebst der noch vorhandenen Skatolcarbonsäure in den Aether über, aber auch etwas Bernsteinsäure, während der grössere Teil derselben in der wässrigen Lösung bleibt. Die aromatischen Oxysäuren erhält man durch Behandeln des beim Verdunsten der Aetherlösung bleibenden Rückstandes mit heissem Wasser etc. krystallisiert:

Zur Trennung der beiden Säuren, der Hydroparacumarsäure und der Paraoxyphenylessigsäure, lässt sich nach E. Baumann das Verhalten zu Benzol benutzen, in welchem zwar beide Säuren schwierig, die Parahydrocumarsäure aber doch leichter löslich ist, wie die Paraoxyphenylessigsäure, eine glatte Trennungsmethode ist nicht bekannt.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, X, S. 150 und H. Salkowski, Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, S. 323.

Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Verbindungen.



1. **Indol** $C_8H_7N = C_6H_4 \begin{cases} CH = CH \\ NH \end{cases}$

krystallisiert aus heissem Wasser in glänzenden weissen Blättchen, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schmelzpunkt 52°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform. Bringt man eine Lösung von Pikrinsäure in Benzol zu der Lösung des Indols in Petroleumäther, so scheiden sich glänzend rote Nadeln einer Verbindung gleicher Moleciile Indol und Pikrinsäure aus. Mit Ammoniak destilliert, liefert dieselbe Indol. — In den Tierkörper eingeführt wird Indol zu Indoxyl oxydiert und erscheint als Indoxylschwefelsaures Kali



(Indican) $SO_2 \begin{cases} OC_8H_6N \\ OK \end{cases}$ und Indoxylglucuronsäure im Harn.

Reactionen des Indols.

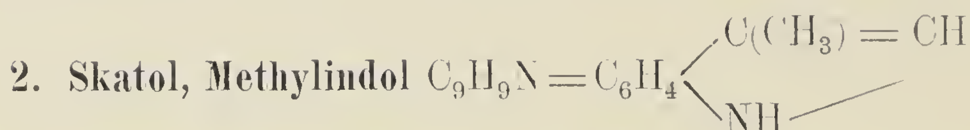
a) Säuert man eine kaltgesättigte wässrige Lösung mit Salpetersäure an und setzt dann einige Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so bildet sich ein flockiger, lebhaft ziegelroter Niederschlag von salpetersaurem Nitrosoindol, nach Nencki $HNO_3C_8H_7N . C_8H_6(NO)N$. Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur rötlich, schüttelt man sie dann mit Chloroform, so scheidet sich an der Berührungsgrenze des Chloroforms mit der wässrigen Flüssigkeit ein rotgefärbtes Häutchen aus.

b) Legal's Reaction. Zusatz einiger Tropfen Nitroprussidnatriumlösung (frisch herzustellen) bis zur deutlichen Gelbfärbung, dann einige Tropfen Natronlauge: tiefviolette Färbung. Beim Ansäuern mit Eisessig wird die Flüssigkeit azurblau.

c) Sog. „Cholerarot-Reaction". Sehr verdünnte Indollösungen, welche gleichzeitig ein Nitrit (salpetrigsaures Salz) enthalten, färben sich mit concentrierter Schwefelsäure prächtig purpurfarben. Diese Färbung geben auch Culturen der Cholerabacillen, weil sie gleichzeitig Indol und Nitrit enthalten. Die Natur des Farbstoffs ist nicht

näher bekannt. Zur Anstellung der Reaction[1]) versetzt man 10 ccm sehr verdünnter Indollösung (von 0,03—0,05 p. M.) mit 1 ccm einer Kaliumnitritlösung von 0,02 pCt., mischt durch und unterschichtet die Flüssigkeit mit concentrierter Schwefelsäure: Purpurfärbung. Beim Neutralisieren mit Natronlauge wird die Flüssigkeit blaugrün. Die Reaction gelingt auch mit verdünnter Schwefelsäure beim Durchmischen damit. Bei der Anwendung auf Culturen ist sie nur dann beweisend für Cholerabacillen und einige andere Bacillenarten, wenn die angewandte Schwefelsäure absolut frei ist von salpetriger Säure.

d) Versetzt man Indollösung mit etwas Glyoxylsäure (siehe S. 83) und unterschichtet mit concentrierter Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsgrenze eine purpurfarbener allmälig sich verbreitender Ring (Eppinger).



2. Skatol, Methylindol $C_9H_9N = C_6H_4 \langle {C(CH_3) = CH \atop NH} \rangle$

Farblose glänzende Blättchen, mit Wasserdämpfen leichter flüchtig, als das Indol, von stechendem und, wenn rein, kaum merklich fäcalem Geruch. Schmelzpunkt 95°. Noch schwerer in Wasser löslich, wie das Indol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol. — In den Organismus eingeführt, wird es zu Skatoxyl oxydiert, welches als Skatoxylschwefelsaures Kali $SO_2 \langle {OC_9H_8N \atop OK}$ im Harn erscheint (Brieger).

Reactionen des Skatols:

a) Skatol löst sich in concentrierter Salzsäure mit violetter Farbe.

b) Säuert man die wässrige Lösung mit Salpetersäure an und setzt dann einige Tropfen Kaliumnitritlösung hinzu, so entsteht keine Rotfärbung, wie beim Indol, sondern nur eine weissliche Trübung.

3. Phenol $C_6H_5 . OH$

Siehe die Eigenschaften und Reactionen bei Harn S. 174 u. 175.

1) E. Salkowski. Virchow's Archiv Bd. 110, S. 366 (1887).

4. Parakresol $C_6H_4\left\langle{}^{CH_3}_{OH}\right.$

kommt mit anderen Kresolen (Ortho- und Meta-) gemischt im Steinkohlenteer vor; dasselbe ist in seinen äusseren Eigenschaften dem Phenol sehr ähnlich, jedoch leichter schmelzbar (36°) und weit schwerer löslich in Wasser, wie das Phenol. Wirkt stärker antiseptisch, wie dieses und ist weniger giftig. In den Organismus eingeführt, erscheint es grösstenteils als Parakresolschwefelsäure, welche auch im Pferdeharn vorkommt, zum Teil auch als Paraoxybenzoësäure im Harn. Neben dem Parakresol bilden sich bei der Fäulnis auch kleine Mengen der anderen Kresole.

Die Reactionen des Parakresols in wässriger Lösung sind denen des Phenols sehr ähnlich, die Reaction mit Eisenchlorid jedoch nicht blau, sondern schmutzig graublau.

5. Phenylessigsäure $C_6H_5—CH_2—COOH$

bildet grosse, äusserst dünne Blättchen, welche bei 76,5° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen, wenig in kaltem Wasser, wird durch Erhitzen mit Kaliumchromat und Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydiert, geht im Organismus in Phenacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = (C_6H_5CH_2CO)NH—CH_2—COOH$ über, welche im Harn erscheint und sich constant im Pferdeharn neben Hippursäure findet. Charakteristische Reactionen kommen der Phenylessigsäure nicht zu. Sie gibt die Lücke'sche Reaction mit Salpetersäure, wie die Benzoësäure. Zur Unterscheidung von der Phenylpropionsäure dient die grössere Löslichkeit ihres Zinksalzes[1], ev. das Verhalten im Organismus.

6. Phenylpropionsäure = Hydrozimmtsäure



$C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH$

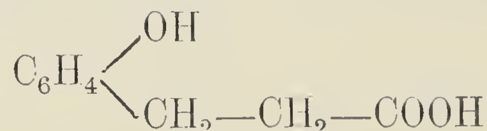
bildet lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 48,5°, liefert beim Erhitzen mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, wie die Phenylessigsäure, Benzoësäure. Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind ebenso, wie die der Phenylessigsäure, das Zinksalz ist sehr schwer löslich. Im Organismus wird sie zu Benzoësäure oxydiert, welche als Hippursäure im Harn erscheint. Die Phenylpropionsäure ist vermutlich die normale Vorstufe der Hippursäure.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, X, S. 150.

7. Paraoxyphenylessigsäure $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CH_2-COOH \end{cases}$

krystallisiert aus Wasser in prismatischen, meist flachen, äusserst spröden Nadeln, die bei 148° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, leicht in heissem, ebenso in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine wenig intensive, im ersten Moment grauviolette, dann schmutziggraue Färbung, gibt positive Reaction mit Millon's Reagens, sowie Trübung resp. Fällung mit Bromwasser. Wird, in den Organismus eingeführt, grösstenteils unverändert ausgeschieden, ein Teil geht in Oxyphenacetursäure über.

8. Hydroparacumarsäure, Paraoxyphenylpropionsäure



in ihren Eigenschaften der vorigen Säure sehr ähnlich, jedoch leichter löslich in Wasser und Benzol. Schmelzpunkt 127°. Kommt nach Baumann neben der vorigen Säure auch im Harn vor.

9. Skatolcarbonsäure $C_9H_8N-COOH$.

Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, weniger in heissem Wasser, noch weniger in kaltem, auch ziemlich schwer in Benzol. Schmelzpunkt 146°, zersetzt sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, in Skatol und Kohlensäure. — In den Organismus eingeführt, wird sie unverändert ausgeschieden.

Reactionen der wässrigen Lösung (1 : 1000)[1].

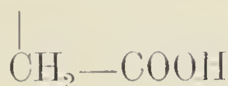
a) Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dann mit einigen Tropfen 2 procentiger Kaliumnitritlösung, so färbt sich die Lösung ziemlich schnell kirschrot, trübt sich dann unter Ausscheidung eines roten Farbstoffs, welcher nicht mit salpetersaurem Nitrosoindol identisch ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, IX, S. 24.

b) Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.), dann mit einigen Tropfen schwacher (1—2 procentiger) Chlorkalklösung, so färbt sie sich allmälig purpurrot und scheidet einen purpurroten Niederschlag aus.

c) Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung und erhitzt, so färbt sich die Lösung noch vor dem Sieden kirschrot.

10. Bernsteinsäure



$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}COOH \end{array}$$

Farblose, vierseitige Nadeln, vom Schmelzpunkt 182°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Aether.

Reactionen:

1. Im Glühröhrchen erhitzt, schmilzt die Säure und sublimiert unter teilweisem Uebergang in Bernsteinsäureanhydrid.

2. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt sie sich unter Bildung von Dämpfen, welche ausserordentlich stark zum Husten reizen.

3. Versetzt man die wässrige Lösung mit neutralem Bleiacetat, so bleibt sie zunächst klar, erwärmt man aber gelind und schüttelt die Mischung, so scheidet sich Bleisuccinat als schwerer krystallinischer Niederschlag aus.

4. Dampft man eine kleine Quantität Bernsteinsäure auf dem Wasserbad mit Ammoniak ab, vermischt den bleibenden Rückstand mit Zinkstaub und erhitzt in einem engen Reagensglas, so entweicht Pyrrol C_4H_4NH: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn in das Reagensglas eingeschoben, färbt sich tiefrot. Da die Zahl der beim Erhitzen für sich oder mit Zinkstaub Pyrrol liefernden Körper ziemlich gross ist, so ist die Reaction nur dann beweisend für Bernsteinsäure, wenn dieselbe durch Ausschütteln mit Aether isoliert und Hippursäure ausgeschlossen ist (C. Neuberg[1]).

---

1) Zeitschr. f. physiol Chem. Bd. 31, S. 574 und Festschrift für E. Salkowski 1904, S. 271.

Kapitel XVII: ***Autolyse (Autodigestion).***

Die Organe enthalten intracelluläre Fermente, deren Wirkung auf den Zelleninhalt während des Lebens vermutlich durch nicht näher gekannte Verhältnisse, z. T. durch die alkalische Reaction des Blutes gehemmt, wenn auch nicht aufgehoben ist, dagegen zur vollen Entfaltung kommt, wenn man das Protoplasma zum Absterben bringt und gleichzeitig den Eintritt von Fäulnis verhindert. Dieses geschieht am einfachsten durch Digestion der Organe mit Chloroformwasser bei Körpertemperatur (antiseptische Autolyse). Als Beispiel für diesen Vorgang dient im Folgenden die Leber.

Ca. 500 g Leber — am besten vom Hund, sonst Kalbs- oder Rinderleber — werden möglichst bald nach dem Tode fein gehackt, 2 Portionen von je 200 g abgewogen.

Die eine Quantität (B) wird mit 1 Liter Wasser verrührt und in einem geeigneten Metallgefäss zum wallenden Sieden erhitzt unter Zusatz von etwas Essigsäure; nach dem Erkalten in eine Flasche gebracht, 800 ccm Chloroformwasser und 5 ccm Chloroform hinzugesetzt und gut durchgeschüttelt (Controlversuch).

Die zweite Portion (A) wird, ohne sie zu kochen, mit 1 Liter Chloroformwasser durchgerührt, in eine Flasche gebracht, mit 800 ccm Chloroformwasser nachgespült und gut durchgeschüttelt.

Beide Flaschen kommen auf 3 Tage in den Thermostaten bei 40⁰. Nach dieser Zeit wird die Mischung A aufgekocht, ev. etwas Essigsäure hinzugesetzt und erkalten gelassen.

Jede der Mischungen wird samt dem Leberbrei auf 1 Volumen von 2 Liter gebracht und filtriert, vom Filtrat eine gleiche Quantität (1600—1800 ccm) abgemessen und zunächst bis auf 300 ccm eingedampft. In 25 ccm von A und B wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt, 20 ccm Halbnormalsäure vorgelegt, der Stickstoff auf die ganze Quantität umgerechnet.

Der grösste Teil der Flüssigkeit wird zu dünnem Sirup eingedampft und stehen gelassen. In A scheidet

sich Leucin und Tyrosin aus, in B nicht. A gibt Biuret-Reaction, B nicht. Enthielt die Leber Glycogen, so ist in A Glucose nachweisbar, in B nicht oder sehr viel schwächer. Der Sirup wird nun mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak alkalisiert, nach einigem Stehen filtriert und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. In A entsteht ein reichlicher Niederschlag, in B nicht oder äusserst wenig: in A ist also die Nucleïnsäure gespalten, in B nicht. Der Silberniederschlag wird wie beim Muskelfleisch verarbeitet, die an der Stelle des Hypoxanthins erhaltene Purinbase jedoch mit ammoniakalischem Wasser durchgerührt, welches Adenin und Hypoxanthin löst, Guanin nicht. Die Natur der erhaltenen Purinbasen ist wechselnd, mitunter erhält man fast reines Guanin.

Reactionen des Guanins.

1. Anstellung der sog. Xanthinreaction (siehe Kapitel „Fleisch", S. 103 u. 104). Der beim Verdampfen der salpetersauren Lösung bleibende Rückstand färbt sich beim Betupfen mit Natronlauge intensiv dunkelrot, selbst blaurot.

2. Man löst eine kleine Probe in Salzsäure und setzt etwas wässrige, gesättigte Pikrinsäurelösung hinzu: allmälig entstehender krystallinischer Niederschlag.

3. Man mischt in einem Uhrglas Natronlauge mit etwas Chlorkalk und bringt in das Gemisch ein Körnchen des erhaltenen Guanins: es bildet sich um dasselbe ein grüner, bald sich braunfärbender Hof, der dann allmälig verschwindet. Gilt auch für Xanthin (ursprünglich für dieses von Hoppe-Seyler angegeben).

Kapitel XVIII: ***Alkoholische Gährung.***

Eine Lösung von 25 g Rohrzucker in $^1/_2$ Liter Wasser bringt man in eine etwa 1 Liter enthaltende Flasche, setzt ca. 20 g Presshefe hinzu, schüttelt kräftig durch und verschliesst die Flasche locker mit Watte. Man stellt die Flasche in den Thermostaten.

Die Gährung, erkennbar an der CO_2 - Entwicklung tritt bald, meistens nach einer bis einigen Stunden ein und ist in 48 Stunden beendigt. Man giesst alsdann die Flüssigkeit von der am Boden der Flasche abgesetzten Hefe ab, stellt ihr Volumen fest und unterwirft sie der Destillation. Man destilliert etwa $^3/_4$ ab. — Mit dem Destillat stellt man folgende Proben auf Alkohol an:

1. Zu einer Probe im Reagensglas setzt man 5 bis 10 Tropfen Natronlauge, dann Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung und erhitzt: Bildung von Jodoform (siehe S. 95).

2. Zu einer Probe setzt man etwas Natriumacetat (oder einige Tropfen Essigsäure), dann concentrierte Schwefelsäure (etwa $^1/_2$—$^1/_3$ Volum) und erhitzt zum Sieden: Geruch nach Essigester (Essigsäureäthylester).

3. Zu einer Probe setzt man das gleiche Volumen einer 1proc. Kaliumchromatlösung (K_2CrO_4), alsdann concentrierte Schwefelsäure. Die Mischung wird sehr schnell unter starker Erhitzung grün bis blau (Bildung von Chromsulfat) und Oxydation des Alkohols zu Acetaldehyd, Geruch danach).

4. 50 ccm des Destillates versetzt man mit $^1/_2$ g Kaliumchromat und 10—15 ccm Schwefelsäure (verdünnte) und unterwirft die Mischung der Destillation: man destilliert etwa 15 ccm ab und stellt mit dem Destillat folgende Reactionen auf Aldehyd an:

a) Einige Cubikcentimeter versetzt man mit dem gleichen Volumen 3proc. Silbernitratlösung, dann ein wenig Ammoniak und Natronlauge, mischt durch und erhitzt die schnell schwarz werdende Mischung: Silberspiegel.

b) Einige Cubikcentimeter versetzt man mit etwas Natronlauge und erhitzt: Gelbfärbung, dann Trübung und Ausscheidung von gelbem Aldehydharz: charakteristischer Geruch. Auch diese Flüssigkeit gibt noch starken Silberspiegel bei Zusatz von $AgNO_3$ und NH_3.

c) Anstellung der Legal'schen Probe (siehe bei Aceton S. 188).

Den noch vorhandenen Rest des ersten Destillates destilliert man auf's Neue und destilliert etwa 30 ccm ab. Dieses Destillat wird in einem Siedekölbchen — am besten mit aufgesetztem Linnemann'schen oder ähnlichen Siederohr — der Destillation bei möglichst niedriger Temperatur unterworfen und ca. 6 ccm überdestilliert. Das Destillat brennt entzündet mit wenig sichtbarer bläulicher Flamme. Bei Anwendung der doppelten bis 3 fachen Menge Gährungsmischung lässt sich aus diesem Destillat leicht fast absoluter Alkohol darstellen, indem man es mit geglühtem Kaliumcarbonat sättigt, die über der wässrigen Lösung stehende Schicht abtrennt, dann der Destillation im Siedekölbchen unterwirft und nur das bei 79° Uebergehende auffängt.

Zur Isolierung der constant entstehenden Nebenproducte — Bernsteinsäure und Glycerin — verfährt man folgendermassen:

Die bei der Destillation im Kolben gebliebene Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad stark eingedampft und mit Alkohol gefällt, filtriert, der alkoholische Auszug verdunstet, mit Wasser verdünnt bis etwa zum Volumen 20—25 ccm, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (etwa 10 ccm) und im Scheidetrichter 2—3 Mal mit dem gleichen Volumen Aether unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden durch ein trockenes Filter filtriert, abdestilliert, die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit wenig heissem Wasser aufgenommen und nochmals filtriert. Die Lösung hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbad — am besten im Glasschälchen — die Bernsteinsäure als strahlig-krystallinische Masse. Reactionen siehe S. 237.

Zur Gewinnung des Glycerins entfernt man aus der sauren wässerigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, dampft das Filtrat zum Sirup ein, extrahiert mit ca. 25—30 ccm Alkohol, filtriert. Das Filtrat

versetzt man im geschlossenen Glase mit dem gleichen bis $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Aether und lässt bis zum nächsten Tage stehen. Die filtrierte, resp. von dem am Glase haftenden Niederschlag abgegossene, ätherisch-alkoholische Lösung wird vorsichtig verdunstet. Mit dem Rückstand stellt man die Akroleïn-Reactionen an (vergl. S. 212).

Die Reactionen 1 und 3 (l. c.) werden meistens durch noch etwas vorhandenen Invertzucker, event. auch andere organische Substanzen gestört. Man kann versuchen, den noch vorhandenen Zucker durch nochmalige Vergährung mit Hefe zu beseitigen. Auch die Akroleïn-Reaction mit Monokaliumsulfat erfährt insofern eine gewisse Störung, als der stechende Geruch nicht allein vom Akroleïn, sondern auch von schwefliger Säure herrührt. Man lasse die Probe einige Zeit stehen: der Geruch nach schwefliger Säure ist alsdann verschwunden (wie eine Controllversuch mit Traubenzucker und Monokaliumsulfat zeigt), der Akroleïngeruch bleibt. — Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn man zur Anstellung der Probe statt Monokaliumsulfat Borsäure nimmt.

Quantitative Analyse.

I.

Quantitative Analyse einiger anorganischer Verbindungen.



1. Bestimmung der Schwefelsäure in Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$.

Völlig reines Kupfersulfat wird zerrieben, zwischen Filtrierpapier abgedrückt, etwa 0,5 g genau abgewogen, in ein Becherglas geschüttet (man wägt ein Röhrchen mit Korkstöpsel oder Glasstöpsel ungefähr — bis auf Centigramme — ab, schüttet ungefähr 0,5 g ein, wägt dann genau, schüttet das Röhrchen aus und wägt zurück), in etwa 100 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf dem Drahtnetz zum beginnenden Sieden erhitzt. Ungefähr 10 ccm Chlorbaryumlösung mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, im Reagensglas zum Sieden erhitzt, dann vorsichtig zur Kupferlösung hinzugesetzt: man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbad, bis sich das Baryumsulfat vollständig abgesetzt hat, filtriert durch ein aschefreies, dichtes, dünnes Filter von 9 cm Durchmesser (z. B. Schleicher und Schüll No. 590 oder Dreverhoff's „aschefreies Baryt-Filtrierpapier" No. 400 oder No. 412) bringt den Niederschlag mit Hülfe eines Gummiwischers mit warmem Wasser ohne Verlust auf das Filter, fängt das Filtrat, das völlig klar sein muss, in einem reinen Becherglas auf, wäscht dann mit heissem Wasser so lange, bis das letzte Waschwasser durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Man trocknet Filter mit Inhalt (event. einmal voll Alkohol, einmal voll Aether giessen), bringt dasselbe in einen Platintiegel, allenfalls Porzellantiegel, erhitzt anfangs schwach, dann stärker bei nicht ganz aufgelegtem Deckel bis der Inhalt des Tiegels rein weiss erscheint, lässt erkalten, wägt, erhitzt dann noch einmal und wägt aufs Neue. Erhitzen vor dem Gebläse ist

nicht anzuraten. Man mache 2 Bestimmungen: 233 Gew.-T. Baryumsulfat entsprechen 80 Gew.-T. SO_3 = 98 H_2SO_4. Kupfersulfat enthält 32,08 pCt. SO_3.

II. Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfat als Kupferoxyd.

Man löst etwa 0,8 bis 1 g (genau gewogen) in der Porzellanschale in 80—100 ccm Wasser, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, entfernt die Flamme, setzt unter Umrühren verdünnte Natronlauge hinzu bis zur alkalischen Reaction, erhitzt weiter auf dem Wasserbad, oder vorsichtig auf dem Drahtnetz, bis der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, lässt absetzen, filtriert die überstehende Flüssigkeit durch ein aschefreies Filter, übergiesst das Kupferoxyd mit Wasser und erhitzt wieder, lässt absetzen u. s. w., wiederholt diese Operation noch ein bis zwei Mal, bringt schliesslich den Niederschlag vollständig aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus (das Waschwasser darf sich mit Salzsäure und Chlorbaryum nicht trüben), trocknet, erhitzt den Niederschlag samt Filter im Porzellantiegel anfangs schwach, dann stark bei offenem Tiegel. Falls etwas Kupferoxyd so fest an der Schale haftet, dass es sich mit dem Gummiwischer nicht abbringen lässt, löst man in einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft die Lösung vorher in dem Porzellantiegel, welchen man zur Bestimmung zu benutzen gedenkt, glüht den Rückstand. Kupfersulfat enthält 31,83 pCt. CuO.

III. Bestimmung des Krystallwassers in Kupfersulfat.

Man bringt in einen Porzellantiegel ein genau bekanntes Gewicht — etwa 0,5—0,6 g — Kupfersulfat, wägt genau, erhitzt einige Stunden im Trockenschrank bei 110—115°. und erhält bei dieser Temperatur so lange, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Das Kupfersulfat verliert bei dieser Temperatur 4 Molecüle seines Krystallwassers = 28,87 pCt.

IV. Bestimmung des Calcium in kohlensaurem Kalk $CaCO_3$ als Calciumoxyd.

Man schüttet 0,2—0,3 g (genau gewogen) reinen, vorher gelinde erhitzten kohlensauren Kalk in ein Becherglas

von 150—200 ccm Inhalt, übergiesst mit Wasser, löst durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure (das Becherglas ist mit einem Uhrglas zu bedecken, dieses abzuspülen), verdünnt mit Wasser, sodass das Becherglas höchstens zu $^1/_3$ gefüllt ist. (Man kann auch im Kolben lösen, die Lösung in ein Becherglas giessen, gut nachspülen.) Die Lösung im Becherglas wird auf dem Dratnetz bis zum beginnenden Sieden erhitzt, ca 15 ccm Ammonoxalatlösung hinzugesetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so wird derselbe durch Zusatz von Salzsäure gelöst, dann in jedem Fall vorsichtig Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugesetzt und nach mehrstündigem Stehen — am besten am nächsten Tage — filtriert, der Niederschlag mit warmem Wasser gut ausgewaschen (das Waschwasser darf sich mit Salpetersäure und Silbernitrat nicht trüben), getrocknet, geglüht, zuletzt stark vor dem Gebläse[1]), mindestens 5 Minuten lang. Nach dem Wägen wiederholt man das Glühen vor dem Gebläse und eventl. noch zum dritten Mal, so lange, bis die Wägungen übereinstimmen. Man prüfe den erkalteten Aetzkalk auf Gehalt an Calciumcarbonat: mit Wasser übergossen muss er sich bei Zusatz von Salzsäure ohne Gasentwicklung lösen. Kohlensaurer Kalk enthält 56,0 pCt. Aetzkalk.

V. Bestimmung des Aluminium in Kalialaun $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$ als Oxyd.

Man löst ca. 1 g Kalialaun in ca. 150 ccm Wasser in einer Porzellanschale, setzt ca. 20 ccm Chlorammonlösung hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden und setzt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu (statt Chlorammonium und Ammoniak kann man auch Salzsäure und Ammoniak anwenden), erhitzt einige Zeit, bis das Ammoniak grösstenteils ausgetrieben, filtriert die überstehende Flüssigkeit durch ein aschefreies Filter, wäscht einigemal durch Decantieren, bringt den Niederschlag dann völlig auf das Filter, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction im Waschwasser, giesst das Filter voll Alkohol, dann voll Aether, trocknet nach dem Verdunsten desselben noch anhaltend im Trockenschrank, glüht anfangs sehr vorsichtig mit aufgelegtem

1) Man decke den Tiegel nicht ganz zu.

Deckel, dann noch mindestens 5 Minuten lang auf dem Gebläse u. s. w. Kalialaun enthält 10,85 pCt. Al_2O_3.

VI. Bestimmung des Chlors in Chlornatrium NaCl.

Zwischen 0,2 und 0,3 g reines (vorher gelinde erhitztes) Chlornatrium, genau gewogen, schüttet man in ein Becherglas, löst in ca. 100 ccm Wasser, säuert mit einigen Tropfen Salpetersäure an, erhitzt auf dem Drahtnetz, jedoch nicht bis zum Sieden, setzt dann so lange Silbernitratlösung hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, erhitzt auf dem Wasserbad so lange, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, filtriert zuerst die Flüssigkeit durch ein aschefreies dünnes Filter von 9 cm Durchmesser, bringt allmählich mit heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure auch den Niederschlag ganz auf das Filter, wäscht mit heissem Wasser völlig aus (Prüfung mit Salzsäure), trocknet Filter mit Inhalt. Das völlig trockene Chlorsilber schüttet man möglichst vollständig auf ein Stück schwarzes Glanzpapier und bedeckt es mit einem Trichter. Das Filter bringt man zusammengedrückt in einen gewogenen Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) erhitzt zuerst gelinde, dann bis zur völligen Verbrennung der Kohle, lässt erkalten, tropft auf die Filterasche im Tiegel 1—2 Tropfen Salpetersäure (mit Pipette), dann 1—2 Tropfen Salzsäure, verdampft die Säuren mit äusserster Vorsicht (Wasserbad oder schwach geheiztes Sandbad etc.), erhitzt etwas stärker, lässt etwas abkühlen, bringt dann das Chlorsilber vom Glanzpapier ohne Verlust (Nachwischen mit Pinsel oder Federfahne) in den Tiegel, erhitzt bis zur beginnenden Schmelzung, lässt erkalten, wägt. 143,5 T. Chlorsilber entsprechen 35,5 Chlor. Chlornatrium enthält 60,68 pCt. Chlor.

Um den Tiegel vom Chlorsilber zu befreien, giesst man ihn halb voll verdünnte Schwefelsäure, legt ein Stück Zink hinein und lässt bis zum nächsten Tage stehen. Das Chlorsilber wird dabei zu Silber reduciert, dieses lässt sich leicht vom Tiegel ablösen.

II.

Analyse des Harns.

I. Bestimmung des Harnstoffs nach Liebig[1]).

a) Herstellung der Lösung.

Man löst 43 g gelbes Quecksilberoxyd = Hydrargyrum oxydatum flavum via humida paratum — rotes ist nicht brauchbar — in der Reibschale in einem Gemisch von 100 ccm Salpetersäure und ebensoviel Wasser, bringt die Lösung samt dem etwa noch ungelösten Quecksilberoxyd in eine Abdampfschale, erhitzt im Wasserbad, verdampft zum dünnen Syrup, lässt erkalten und verdünnt allmälig mit kleinen Portionen Wasser bis zu einem Volumen von 550 ccm, lässt bis zum nächsten Tage stehen und filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter.

b) Feststellung des Titers.

Hierzu bedarf es einer genau 2 procentigen Harnstofflösung. Man prüft möglichst reinen Harnstoff auf seine Reinheit. Die wässrige Lösung darf weder durch Salpetersäure + Silbernitrat, noch durch Salzsäure + Chlorbaryum getrübt werden: beim Kochen nach Zusatz von kohlensaurem Natron darf sie kein Ammoniak entwickeln. Genügt der Harnstoff diesen Proben nicht, so muss er aus Alkohol absolut. umkrystallisiert werden.

Weiterhin muss der Harstoff in jedem Fall von dem etwa anhängenden hygroskopischen Wasser befreit, bezw. auf völlige Trockenheit geprüft werden. Zu dem Zweck schüttet man etwa $2^1/_2$ g Harnstoff auf ein grosses Uhrglas, wägt denselben mit Uhrglas genau, bringt in den Exsiccator und wägt nach 24 Stunden wieder. Ist Gewichtsconstanz (Differenz von 0,5 mg zulässig) vorhanden, so kann der Harnstoff sofort Verwendung finden.

1) Diese Methode, welche annähernd den Gesamt-N, ausgedrückt als Harnstoff, ergibt, ist nur noch da am Platz, wo Laboratoriumseinrichtungen nicht zur Verfügung stehen. Wendet man käufliche Quecksilberlösungen an, so muss der Titer jedenfalls festgestellt werden.

im anderen Fall bringt man das Uhrglas mit Harnstoff in den Exsiccator zurück, wägt nach 24 Stunden wieder. Von diesem Harnstoff werden auf einem vorher gewogenen Uhrglase 2,000 g genau abgewogen, dann unter Vermeidung von Verlusten in einen Trichter geschüttet, welchen man in ein 100 ccm-Kölbchen eingesetzt hat, das Uhrglas mit der Spritzflasche sorgfältig in den Trichter abgespritzt; der Harnstoff in dem Trichter vollends zur Lösung gebracht, der Trichter nochmals abgespritzt; etwa im Kolben noch ungelöst gebliebener Harnstoff durch vorsichtiges Umschwenken vollends in Lösung gebracht, nunmehr bis zur Marke destilliertes Wasser nachgefüllt und durchgeschüttelt.

Ist die Harnstofflösung fertig gestellt, so wird die Quecksilberlösung in eine Bürette gefüllt (falls dieselbe nicht trocken ist, wird sie mehrmals mit kleinen Quantitäten Quecksilberlösung ausgespült; diese Anteile können in die Lösung zurückgegossen werden, dieselbe muss natürlich gut umgerührt werden), der Stand der Flüssigkeit in der Bürette notiert. 10 ccm der Harnstofflösung bringt man in ein kleines Bechergläschen, lässt hierzu zunächst 17—18 ccm der Quecksilberlösung in einem continuierlichen Strahl zufliessen, rührt mit dem Glasstab gut um und prüft, ob schon Quecksilber im Ueberschuss in der Mischung vorhanden. Zu dem Zweck bringt man mit dem Glasstab einen Tropfen der gut umgerührten Mischung in ein mit Natriumcarbonatlösung gefülltes Uhrglas, das auf einer schwarzen Unterlage steht (man lässt den Tropfen seitlich einfliessen). Macht sich neben der weissgefärbten Quecksilber-Harnstoffverbindung eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar, so ist der Endpunkt erreicht, im anderen Fall setzt man etwa 0,3 bis 0,5 ccm Quecksilberlösung mehr hinzu, prüft aufs Neue u. s. w.

Die erste Bestimmung ist nur eine orientierende, sie muss mehrmals wiederholt werden. Dabei ist es, wie Pflüger gezeigt hat, sehr wichtig, mit dem Zusatz der Quecksilberlösung auf einmal möglichst nahe an die Zahl der Cubikcentimeter heranzugehen, bei welcher die Endreaction eintritt. Man nimmt das Mittel der einzelnen Bestimmungen. In der Regel ist die Quecksilberlösung zu stark und muss verdünnt werden. Den erforderlichen Wasserzusatz x berechnet man nach der Formel $a : 20-a = v : x$; $x = v \cdot \frac{(20-a)}{a}$, wobei v das

Volumen der zu verdünnenden Quecksilberlösung, a die gebrauchte Anzahl ccm bedeutet. 20 ccm der Lösung entsprechen dann 0,2 Harnstoff.

c) Bestimmung im Harn.

Da der Harn stets Phosphorsäure enthält, die Phosphorsäure durch Quecksilberlösung aber gleichfalls gefällt wird, so besteht der vorbereitende Act der Harnstoffbestimmungen stets in der Ausfällung der Phosphorsäure. Zu dem Zweck mischt man 40—50 ccm Harn, genau abgemessen, mit 20 bezw. 25 ccm Liebig'scher Barytmischung (Gemisch aus 2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. Baryumnitratlösung), filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss. Vom Filtrat misst man 15 ccm entsprechend 10 ccm Harn ab. Die Titrierung ist ebenso auszuführen, wie bei der Harnstofflösung. Bezüglich des Zusatzes der Quecksilberlösung richtet man sich bei normalem Harn nach dem specifischen Gewicht und setzt zunächst soviel ccm Quecksilberlösung hinzu, als die beiden letzten Zahlen des specifischen Gewichts betragen. Die Anzahl der bis zur Erreichung der Endreaction gebrauchten ccm Quecksilberlösung drückt den Gehalt des Harns an Harnstoff in g für 1 l aus. Braucht man zur Endreaction erheblich weniger, als 30 ccm, so muss man eine Correctur (nach Liebig) anwenden. Man dividiert die Differenz zwischen 30 und der wirklich gebrauchten Anzahl ccm durch 5. Diese Zahl stellt die Zehntelccm dar, welche man von der wirklich gebrauchten Anzahl ccm abziehen muss. Die ganze Bestimmung ist mindestens zweimal an demselben Harn auszuführen: ausserdem zweckmässig noch eine Bestimmung an einem Fieberharn, bei welchem die Erkennung der Endreaction schwieriger ist, und auch die stärkere Concentration des Harns Schwierigkeiten herbeiführen kann (bei sehr concentriertem Harn nimmt man gleiche Volumina Harn und Barytmischung, 15 ccm Filtrat entsprechen dann 7,5 ccm Harn, oder verdünnt den Harn vorher), und an einem eiweisshaltigen Harn.

Entfernung von Eiweiss aus Harn.

100 ccm Harn werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und die Reaction dabei ganz schwach sauer gehalten: ist sie es an sich nicht, so setzt man vorsichtig

einen bis einige Tropfen Essigsäure hinzu. Das Eiweiss coaguliert dann in groben Flocken und vollständig aus. Man erhält einige Minuten in gelindem Sieden, lässt erkalten, giesst die Flüssigkeit unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten in ein Messkölbchen von 100 ccm, spült mit kleinen Mengen Wasser nach, so dass das Volumen von 100 ccm nicht überschritten wird, lässt völlig erkalten (Einsetzen in Wasser), ergänzt das noch bis zur Marke fehlende durch Wasserzusatz, filtriert durch ein trockenes Filter. —

Die Liebig'sche Titrierung ergibt annähernd den N-Gehalt des Harns ausgedrückt als Harnstoff, jedoch mit einem nicht direct bestimmbaren Fehler, verursacht durch den Gehalt des Harns an Chlornatrium, welches sich mit dem Quecksilbernitrat zu Quecksilberchlorid und Natriumnitrat umsetzt. Man pflegt, um diesen Fehler zu vermindern, eine gewisse Quantität Quecksilberlösung von der verbrauchten abzuziehen, 1 ccm bei dünnem Harn, 1,5 ccm bei concentriertem (sog. Correctur für Kochsalz), doch ist dieser Abzug ganz willkürlich.

Das im Vorhergehenden beschriebene, für ärztliche Zwecke ausreichende, einfache Verfahren hat durch Pflüger sehr bedeutende Verbesserungen erfahren; da jedoch die Beschreibung des Pflüger'schen Verfahrens zuviel Raum erfordern würde, so muss in dieser Beziehung auf die Originalarbeiten Pflüger's bezw. auf die ausführlichen Lehrbücher verwiesen werden.

II. Directe Bestimmung des N im Harn nach der Kjeldahl'schen Methode.

Diese Methode beruht auf der Ueberführung sämtlicher N-haltiger Substanzen des Harns in Ammoniumsulfat durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Abdestillieren des Ammoniaks in eine Säure von bekanntem Gehalt (Normalsäure) hinein und Ermittelung desjenigen Anteils der Säure, welcher nicht durch das Ammoniak neutralisiert ist.

Man bedarf hierzu also einer Normalsäure, resp. Halb- oder Fünftelnormalsäure und einer Normallauge.

Zweckmässig ist Halbnormal-Oxalsäure.

Herstellung von Halbnormal-Oxalsäure.

Man wägt 31,5 g krystallisierte, nicht verwitterte, vollkommen reine (nicht kalkhaltige) Oxalsäure genau

ab, schüttet dieselbe in eine Schale oder Becherglas, löst sie unter gelindem Erwärmen, giesst die Lösung durch einen Trichter in einen Literkolben, spült die Schale sorgfältig nach, lässt völlig erkalten, füllt zum Vol. von 1 l genau auf, schüttelt gut durch. Jeder ccm entspricht 0,02 NaHO = 0,0085 NH_3 = 0,007 Stickstoff.

Herstellung der Halbnormal-Lauge.

80 g möglichst CO_2-freie Natronlauge von 1,34 spec. Gew. oder ca. 60 ccm giesst man in ca. 900 ccm destill. Wasser, die sich in einem Messcylinder befinden, spült nach, setzt Wasser bis 1000 ccm hinzu, giesst die Lösung in ein trocknes Gefäss und setzt hierzu noch 100 ccm Wasser, rührt resp. schüttelt sorgfältig durch, so dass die Mischung ganz gleichmässig ist. Man füllt die Lauge mit den nötigen Cautelen in eine Bürette, bringt andererseits 10 ccm Oxalsäurelösung in ein Bechergläschen, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt nun so lange Lauge hinzufliessen, bis der Endpunkt der Reaction erreicht ist, d. h. die Flüssigkeit eine nicht wieder schnell verschwindende rote Farbe angenommen hat. Die Natronlauge muss dann so verdünnt werden, dass 10 ccm derselben genau 10 ccm Oxalsäurelösung entsprechen. Die Berechnung des erforderlichen Wasserzusatzes geschieht nach der Formel: $x = \frac{v\,(10 - a)}{a}$, wobei v das Volumen der zu verdünnenden Natronlauge, a die Anzahl der bis zur Endreaction gebrauchten ccm bedeutet.

Bei der Titerstellung verursacht der nie ganz fehlende CO_2-Gehalt der Natronlauge einen kleinen Fehler, da die freiwerdende Kohlensäure auf den Indicator einwirkt. Dieser Fehler lässt sich vermeiden, wenn man die Titerstellung in der Hitze vornimmt. Da man jedoch die eigentliche Titrierung bei der Kjeldahl'schen Bestimmung nicht in der Hitze vornehmen darf (es könnte NH_3 entweichen), so tut man gut, bei der Titerstellung auch nicht zu erhitzen. Auch durch Zusatz von etwas concentriertem Barytwasser zur Natronlauge und Absetzenlassen lässt sich der Einfluss der CO_2 ausschliessen, jedoch hält eine solche Lösung ihren Titer naturgemäss nicht ganz constant. Für genauere wissenschaftliche Untersuchungen bedient man sich besser einer Normalschwefelsäure, deren Gehalt durch Ausfällung als Baryumsulfat bestimmt wird und einer Barytlösung, deren Titer jedesmal vor dem Versuch bestimmt wird.

Ausführung der Kjeldahl'schen Bestimmung.

1. Ueberführung der N-haltigen Substanzen in Ammoniumsulfat.

10 ccm Harn[1]) lässt man in ein Kölbchen aus hartem Glas einfliessen, setzt dazu einige Tropfen Kupfersulfatlösung, dann ungefähr 10 ccm concentrierte reine Schwefelsäure und erhitzt so lange auf dem Sandbad, bis die Mischung farblos resp. grünlich geworden ist (etwa 1 Stunde), lässt völlig erkalten, setzt dann ca. 50—100 ccm Wasser hinzu (starke Erhitzung) und lässt wiederum völlig erkalten.

2. Abdestillieren des Ammoniaks in die Säure.

Man bringt zuerst in das Absorptionsgefäss 20 ccm Halbnormal-Oxalsäure. Dann giesst man die schwefelsaure Lösung durch einen Trichter in den Destillierkolben, spült den Erhitzungskolben und den Trichter reichlich mit Wasser nach, im Ganzen etwa mit 150 ccm, stellt die nötigen Verbindungen am Destillierapparat her, giesst nunmehr, wiederum durch den Trichter, 40 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gew. in den Destillierkolben, entfernt schnell — ohne Nachspülen — den Trichter, schliesst den Kolben sofort mit dem am Destillierapparat befindlichen Stöpsel und erhitzt den Destillierkolben, nachdem man vorher gelind umgeschüttelt hat. Man destilliert mindestens die Hälfte ab oder so lange, bis die Flüssigkeit im Kolben in Folge der beginnenden Ausscheidung von Natriumsulfat anfängt, zu stossen. Man unterbricht die Destillation durch Abnehmen des Stöpsels vom Kolben (Vorsicht! Knickung des Gummischlauchs sorgfältig zu vermeiden!), entfernt dann, nach dem Erkalten, den Gummistöpsel samt der darin steckenden Glasröhre aus dem am Kühlrohr befindlichen Gummischlauch und spült gut mit Wasser nach.

3. Die Titrierung der Säure im Absorptionsapparat mit Natronlauge geschieht genau so, wie bei der Titerstellung, jedoch ist Phenolphtaleïn als Indicator wegen der Gegenwart von Ammonsalzen nicht brauchbar. Man benutzt statt dessen Rosolsäure oder Methylorange oder Lac-

1) Bei sehr concentriertem Harn sind 5 ccm ausreichend oder besser 10 ccm des mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Harns.

moid mit einem Zusatz von Malachitgrün. Rosolsäure wird mit Alkali rot, Methylorange gelb, Lacmoid blau.

Die Berechnung ist sehr einfach. — Es seien z. B. zur Herstellung neutraler Reaction 4,8 ccm Halbnormallauge erforderlich; dann sind 20—4,8=15,2 ccm Halbnormalsäure durch das Ammoniak neutralisiert. 1 ccm Halbnormalsäure entspricht 0,0085 NH_3 = 0,007 N. Somit sind in vorliegendem Falle gefunden 15,2 × 0,007 = 0,1064 g N für 10 ccm Harn = 1,064 %.

In der Regel wird vorgeschrieben, die Ueberführung der N-haltigen organischen Substanz in $(NH_4)_2SO_4$ dadurch zu vollenden, dass man zum Schluss der Erhitzung mit Schwefelsäure feingepulvertes Kaliumpermanganat in Substanz hinzusetzt, so lange, bis die schwefelsaure Lösung schwach grünliche Färbung angenommen hat. Für den Harn ist dieser Zusatz kaum jemals erforderlich, dagegen kann er nötig werden bei der N-Bestimmung in eiweisshaltigen Substanzen. Für diese, und namentlich auch bei der Bestimmung des N im Fleisch, Fäces etc. ist es geboten, Quecksilberoxyd anzuwenden, welches unzweifelhaft die Oxydation weit mehr befördert, wie das Kupferoxyd: 0,4 g vorher gut verriebenes Quecksilberoxyd, Hydrargyr. oxyd. flavum und einige Tropfen Kupfersulfatlösung. Die Anwendung von Quecksilber führt jedoch zu einer Complication. Wollte man ebenso verfahren, wie oben angegeben, so würde man den Stickstoff nicht vollständig als Ammoniak erhalten, da die gebildeten Quecksilberamidverbindungen durch Natronlauge allein nicht vollständig zersetzt werden, man muss ausser der Natronlauge noch Schwefelnatrium hinzusetzen oder einfacher nach dem Vorschlag von Neuberg Natriumthiosulfat. Zweckmässig löst man ca. 2 g unter Erwärmen in einigen Cubikcentimetern Wasser und setzt die Lösung zu der abgemessenen Quantität Natronlauge hinzu. Für fortlaufende Bestimmungen kann man eine etwa 20proc. Lösung, gut verschlossen, vorrätig halten.

Die in der Regel vorgeschriebene Anwendung von rauchender Schwefelsäure (Gemisch gleicher Teile rauchender und englischer Schwefelsäure) hat für den Harn keinen Zweck.

III. Bestimmung der Harnsäure

gründet sich auf die Fällbarkeit der Harnsäure bei Gegenwart von Magnesiumsalzen durch ammoniakalische Silberlösung als Silbermagnesiumurat und die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak. 200 ccm Harn, dessen specifisches Gewicht 1020 nicht überschreiten darf (ist er

concentrierter, so muss er entsprechend verdünnt werden), versetzt man im Messcylinder zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 50 ccm Magnesiamischung, füllt dann mit Wasser auf 300 ccm auf, filtriert sofort durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss; vom Filtrat misst man 200 ccm ab und versetzt mit 10—15 ccm einer ca. 3proc. Lösung von Silbernitrat. Der Niederschlag muss flockig und gelatinös aussehen; sieht er weiss aus, so enthält er zu viel Chlorsilber, man setzt dann etwas Ammoniak hinzu und rührt gut durch. Einzelne weisse Punkte von Chlorsilber in dem Niederschlag sind ohne Schaden, sie beeinträchtigen die Genauigkeit der Harnsäurebestimmung nicht. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, entnimmt von der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit eine kleine Probe mit der Pipette, lässt die abgehobene Probe in ein Reagensglas fliessen und säuert mit Salpetersäure an. Die Flüssigkeit muss sich trüben durch Bildung von Chlorsilber — ein Zeichen, dass etwas Silber im Ueberschuss vorhanden ist. Tut sie dieses nicht, so macht man die Probe wieder mit Ammoniak alkalisch, giesst sie zur Hauptmenge zurück und setzt dann noch einige Cubikcentimeter Silberlösung hinzu. Mitunter ist dann auch noch etwas Ammoniak erforderlich. Man lässt wiederum den Niederschlag absetzen und wiederholt die Prüfung.

Nunmehr wird der Niederschlag auf ein gewöhnliches glattes Filter von schnell filtrierendem Papier gebracht (z. B. Schleicher u. Schüll, No. 597), der am Glase haftende Niederschlag mit dem Gummiwischer und Wasser sorgfältig nachgewaschen, so dass man beim Aufbringen des Niederschlages keinen Verlust erleidet. Der Niederschlag auf dem Filter wird so lange mit Wasser gewaschen, bis Proben des Filtrates beim Ansäuern mit Salpetersäure klar bleiben (Abwesenheit von Silber) und auch bei nachträglichem Zusatz von Silbernitrat nur noch ganz schwache Trübung zeigen (geringer Gehalt an Chloriden). Nunmehr setzt man den Trichter in einen Kolben von 400—500 ccm Inhalt, stösst das Filter durch, spritzt den Niederschlag sorgfältig in den Kolben und schüttelt gut durch. Das Volumen der Mischung betrage etwa 200—250 ccm. Man säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, leitet unter häufigem Schütteln Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Sieden, filtriert, spült den Kolben mit heissem Wasser aus

und wäscht einige Mal mit heissem Wasser nach[1]). Das Filtrat muss ganz klar und farblos sein. Ist es erheblich dunkel gefärbt, so muss es sofort, noch vor dem Beginn des Auswaschens, auf das Filter zurückgegossen werden, so lange, bis es klar oder fast klar abläuft. Ist nur ein wenig Schwefelsilber durchgegangen, so kann man dies vorläufig vernachlässigen. Man dampft das Filtrat zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad bis auf wenige Cubikcentimeter ein, setzt etwa 5—8 Tropfen Salzsäure hinzu, lässt bis zum nächsten Tage stehen: die Harnsäure fällt krystallinisch und meistens nur wenig gefärbt aus. Wenn sich während des Eindampfens noch etwas Schwefelsilber ausscheidet, kann man noch einmal filtrieren, jedoch ist es ratsam, dieses in einem Zeitpunkt zu tun, in welchem das Volumen der Lösung noch nicht oder eben auf die Hälfte reduziert ist, da man sonst Verlust durch Ausfallen von Harnsäure erleiden kann. Man hat nun noch die Quantität der Harnsäure zu bestimmen. Zu dem Zweck wird ein kleines Filter im Uhrgläserapparat oder Wiegegläschen (offen) bei 110—115° getrocknet, der ganze Apparat (geschlossen) gewogen. Man bringt die Harnsäure vollständig auf das Filter, indem man zum Nachspülen stets Teile des Filtrates benutzt. Ist die Harnsäure vollständig auf das Filter aufgebracht, so wäscht man mit kleinen Mengen Wasser nach, bis eine Probe des Filtrates mit Salpetersäure + Silbernitrat keine merkliche Trübung mehr gibt. Filtrat und Waschwasser werden gesammelt und gemessen. Man suche es zu erreichen, dass das Volumen von Filtrat + Waschwasser nicht mehr wie 50—60 ccm beträgt. Dann wäscht man zweimal mit Alkohol absolut., einmal mit Aether, bringt das Filter in den Uhrgläserapparat oder Wiegegläschen, trocknet (offen) und wägt (geschlossen). Die Differenz ist Harnsäure.

Bei der Berechnung ist es üblich, eine Correctur für die Löslichkeit der Harnsäure anzubringen, doch kann man diese höchstens für den Fall als zulässig ansehen, dass die Quantität der Harnsäure nicht abnorm gering ist, und die Quantität von Filtrat + Waschwasser 60 ccm nicht überschreitet. Man pflegt für je 10 ccm desselben 0,5 mg Harnsäure zu addieren. Die Multiplication der erhaltenen Zahl mit 0,75 ergibt den Harnsäuregehalt in Procenten.

1) Es ist in jedem Fall zweckmässig, das Schwefelsilber nachträglich mikroskopisch auf etwaige Beimischung von Harnsäure zu untersuchen.

Die im Vorstehenden beschriebene Methode ist, wenn auch genau, so doch unleugbar etwas schwierig ausführbar und umständlich; anscheinend ebenso genaue Resultate liefert die Hopkins'sche Methode, nach welcher die Harnsäure als Ammonsalz ausgefällt und dann titriert wird. Nach Folin[1]) verfährt man zweckmässig folgendermassen:

100 ccm Harn, nach Wörner am besten vorher auf 40—45° erwärmt, werden mit 20 bis 30 g gepulvertem Chlorammonium oder 30 g Ammonsulfat versetzt, dieses durch Umschwenken gelöst, der Niederschlag nach 2 Stunden[2]) abfiltriert und mit concentrierter Ammonsulfatlösung chlorfrei gewaschen, mit heissem Wasser in einen Kolben gespült, nach dem Abkühlen 15 ccm concentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt und mit $^1/_{20}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung (1,581 Kaliumpermanganat auf 1 Liter; die Lösung durch Titrieren mit Oxalsäure [$^1/_{20}$ normal] oder Eisenammonsulfat auf Richtigkeit zu prüfen s. S. 293) bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Die Temperatur der Flüssigkeit soll 60—63° sein, ist sie höher, so wartet man, bis Abkühlung bis auf diese Temperatur eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Permanganatlösung multipliciert mit 3,75 ergibt die Quantität der Harnsäure in mg.

Wörner[3]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Bestimmung. 150 ccm Harn werden in einem Becherglase auf 40—50° erwärmt und darin 30 g Chlorammonium aufgelöst. Der Niederschlag von Ammonurat wird nach $^1/_2$—1 stündigem Stehen filtriert und mit 10 procentiger Ammonsulfatlösung chlorfrei gewaschen; dann wird er auf dem Filter in heisser 1—2 procentiger Natronlauge gelöst, das Filter mit heissem Wasser nachgewaschen und Filtrat und Waschwasser in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Die alkalische Harnsäurelösung wird in einen Kjeldahl-Kolben gespült, mit 15 ccm concentrierter Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat zerstört und das gebildete Ammoniak in bekannter Weise bestimmt.

1 ccm Zehntelnormalschwefelsäure (oder Oxalsäure) entspricht 4,2 mg Harnsäure.

Das Erhitzen der alkalischen Harnsäurelösung kann auch direct in einem geräumigen Kjeldahlkolben ausgeführt

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 24. S. 224.
2) Besser 24 Stunden.
3) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 29. S. 70.

werden, doch ist dann fortwährende Beaufsichtigung nötig, da durch Schäumen leicht Verluste verursacht werden können. Es kann dann die ganze Bestimmung in demselben Kolben zu Ende geführt werden.

Hierzu sei noch Folgendes bemerkt:

Die Harnsäurebestimmung nach dem Silberverfahren muss möglichst ohne Unterbrechung ausgeführt werden. Das Verfahren ist bei diabetischem Harne nicht anwendbar. Eiweiss ist, wenn es sich nicht um blosse Spuren handelt, vorher zu entfernen. — Das Hopkins'sche Verfahren geht meistens ganz gut, in manchen pathologischen Harnen stösst jedoch die Titrierung mit Permanganat auf Schwierigkeiten. Vorteilhaft ist das Verfahren übrigens nur, wenn es sich um ganze Reihen von Bestimmungen handelt. Die angegebene Zeit von 2 oder gar $^1/_2$ bis 1 Stunde zur Abscheidung des Ammonurat ist entschieden zu niedrig, man sieht häufig im Filtrat noch Ausscheidungen, wenn man es bis zum nächsten Tage stehen lässt. Bei dem Wörner'schen Verfahren ist die Erkennung des Zeitpunkts, in dem alles Ammoniak ausgetrieben ist, wenn man eine offene Schale verwendet, sehr misslich, die Anwendung eines Kolbens macht das Verfahren aber recht umständlich. Ganz brauchbar ist auch die Behandlung des Ammonurats mit Salzsäure und Wägung der ausgeschiedenen Harnsäure.

IV. Bestimmung des Kreatinins als Kreatininchlorzink

geschieht genau nach dem für den Nachweis angegebenen Verfahren. Von dem alkoholischen Filtrat nimmt man 80 ccm zur Fällung mit Chlorzink. Das ausgeschiedene Kreatininchlorzink wird, wie die Harnsäure, auf einem getrockneten gewogenen Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der Chloridreaction mit Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen. Die erhaltene Zahl gibt mit 0,391 multipliciert den Procentgehalt an Kreatinin. (100 Teile Kreatininchlorzink entsprechen 62,42 Kreatinin, also $\frac{0,6242 \times 5}{8}$ = rund 0,391.) Statt dessen kann man auch nach Gregor (Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 31, S. 98) den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen, indem man das Filter direct in den Kjeldahlkolben bringt (langsam Erhitzen!) 42 N = 113 Kreatinin. Ueber die kolorimetrische Bestimmung des Kreatinins mit Pikrinsäure siehe Folin, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 41, S. 223 und van Hoogenhuyse und Verploegh, ebenda Bd. 46, S. 415.

17*

V. Bestimmung des Ammoniaks.

Man bringt in das Krystallisationsschälchen des Schlösing'schen Apparates 25 ccm filtrierten Harn, in das Porzellanschälchen desselben 10 ccm $^1/_5$ Normalsäure oder $^1/_{10}$ Normalsäure, setzt dann zu dem Harn etwa das gleiche Volumen Kalkmilch (1 Gew.-T. Calciumhydrat mit 12 Gew.-T. Wasser durchgeschüttelt) und bedeckt schnell mit der Glasglocke. Nach 2—3 mal 24 Stunden spült man den Inhalt des oberen Schälchens in ein Becherglas, mischt gut durch und titriert mit $^1/_5$ resp. $^1/_{10}$ Normalnatron zurück. Die Differenz entspricht dem aus dem Harn entwickelten Ammoniak. 1 ccm Zehntelnormalsäure = 0,0017 NH_3. Man prüfe einen etwaigen Wasserbeschlag in der Glocke auf alkalische Reaction. Reagiert er alkalisch, so spült man die Glocke mit Wasser aus und nimmt das Spülwasser mit zum Titrieren. Die Bestimmung kann nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen.

VI. Bestimmung des Harnstoffs.

Nach Mörner und Sjöqvist.

Man mischt in einem Kolben 5 ccm Harn, 5 ccm Barytmischung (10 g Chlorbaryum, 3—4 g Actybaryt, 100 Wasser), setzt 100 ccm Alkohol-Aethermischung (2 Vol. Alkohol von 97 pCt., 1 Vol. Aether) hinzu, lässt bis zum nächsten Tage stehen, filtriert, wäscht mit Alkohol-Aethermischung nach, verdunstet bei gelinder Wärme, setzt, wenn das Volumen auf etwa 25 ccm gesunken ist, etwas Wasser und etwas Magnesiamilch (1 T. Magnesiumoxyd, 12 T. Wasser) hinzu, erhitzt zur Austreibung des Ammoniaks weiter, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagieren, spült die Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Kjeldahlkolben, setzt zuerst etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, dann 10 ccm concentrierte und bestimmt den Stickstoff wie gewöhnlich, rechnet in Harnstoff um. Nicht anwendbar bei hippursäurereichen Harnen[1]).

VII. Bestimmung der Oxalsäure

geschieht nach dem für den Nachweis S. 171 angegebenen Verfahren, jedoch muss man mindestens viermal mit Aether

1) Salaskin und Zaleski, Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. 28. S. 73.

ausschütteln. Man sammelt den oxalsauren Kalk ohne Verlust auf einem aschefreien Filter, wäscht aus, trocknet, glüht heftig, wobei der oxalsaure Kalk in Aetzkalk (CaO) übergeht und wägt. 56 T. CaO entsprechen 90 T. Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Nach dem Wägen löst man den Aetzkalk in ein wenig verdünnter Salpetersäure: es darf sich keine Kohlensäure entwickeln. Die erhaltene Lösung prüft man mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure. — Statt den Harn direct (nach dem Ansäuern) mit Aether auszuschütteln, kann man auch nach Autenrieth und Barth[1]) die Oxalsäure zuerst als Calciumsalz fällen und aus der sauren Lösung in Aether überführen. Zu dem Zweck versetzt man eine grössere Quantität Harn (500 ccm bis Tagesmenge) mit Chlorcalciumlösung im Ueberschuss, dann mit Ammoniak bis zu stark alkalischer Reaction, filtriert nach 18—20 Stunden, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einem Gemisch gleicher Vol. Salzsäure und Wasser (30—50 ccm) und schüttelt diese Lösung 4—5 mal mit Aether aus, der etwa 3 pCt. Alkohol enthält. Das weitere Verfahren ist dann wie oben.

VIII. Bestimmung des Phenols bezw. Kresols.

Man verfährt, wie beim qualitativen Nachweis S. 175 angegeben ist, setzt zum Destillat so lange Bromwasser hinzu, bis eine bleibende Gelbfärbung entsteht, lässt einige Tage stehen[2]), filtriert durch ein über Schwefelsäure getrocknetes und gewogenes Filter, trocknet über Schwefelsäure im Dunkeln bis zur annähernden Gewichtsconstanz und wägt. 331 T. des Niederschlages entsprechen 94 T. Phenol bezw. 108 T. Kresol[3]).

IX. Bestimmung des Eiweisses.

100 ccm — oder bei sehr hohem Gehalt an Eiweiss nur 50 ccm — des vorher filtrierten völlig klaren Harns

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 35. S. 327.

2) Dabei geht nach E. Baumann und Brieger das anfangs entstandene sog. Tetrabromkresol (vergl. Kapitel „Harn“ S. 175) unter CO_2-Entwickelung in Tribromphenol über.

3) Ueber die Titriermethode zur Bestimmung des Phenols von Kossler und Penny bei Gegenwart von Kohlehydraten vergl. C. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 28. S. 123.

bringt man in ein Becherglas, welches davon etwa zur Hälfte gefüllt wird, setzt, falls die Reaction nicht deutlich sauer ist, ein Tröpfchen Essigsäure hinzu und erhitzt im Wasserbad, indem man das Bechergläschen in dasselbe hineinhängt — das Wasserbad darf dabei am Anfang nicht zu heiss sein — etwa eine halbe Stunde lang, bis gute grobflockige Gerinnung erreicht ist. Wird das Eiweiss nicht gut grobflockig, so setzt man noch einige Tropfen Essigsäure hinzu. Man filtriert durch ein bei 110—115° getrocknetes, nicht zu kleines aschefreies Filter, bringt das Eiweiss mit dem Gummiwischer vollständig auf das Filter, wäscht mit heissem Wasser, bis eine Probe des Waschwassers keine Reaction auf Chloride mehr gibt, giesst das Filter zweimal voll Alkohol absolut., dann zweimal voll Aether, trocknet bei 110—115° bis zur Gewichtsconstanz und wägt. Ist die Quantität des Eiweisses erheblich, so muss man das Filter + Eiweiss veraschen und das Gewicht der Asche vom Gewicht des Eiweisses abziehen.

X. Bestimmung des Traubenzuckers.

Es dienen hierzu hauptsächlich 2 Methoden, die Bestimmung durch Circularpolarisation und die Reduction von Kupferoxyd zu Oxydul in alkalischer Lösung.

Zur Einübung auf die Bestimmung des Zuckers nehme man zuerst eine 3—4 proc. Traubenzuckerlösung, dann einen diabetischen Harn oder eine 3—4procentige Lösung von Traubenzucker in Harn.

a) Bestimmung durch Polarisation.

Vor dem Gebrauch des Polarisationsapparates überzeuge man sich von der richtigen Lage des Nullpunktes. Alle Ablesungen müssen notiert werden zur Bildung der Mittelzahl. Die Füllung des Beobachtungsrohres geschieht folgendermassen: Man spült dasselbe zuerst mit destilliertem Wasser, dann 2—3 mal mit der zu polarisierenden Lösung aus. Diese Massregel ist unbedingt notwendig. Versäumt man sie, so bilden sich, indem die Mischung der Zuckerlösung mit dem innen am Rohr haftenden Wasser allmälig erfolgt, Streifen in der Flüssigkeit, welche die Beobachtung genau ebenso stören, wie dieses Schlieren im Glase der Deckplatte oder der Linsen tun würde. Nach gründlicher

Ausspülung stellt man die Röhre auf den Tisch, giesst sie voll Zuckerlösung resp. Harn, so dass die Flüssigkeit eine Kuppe bildet und schiebt nun von der Seite her die gut gereinigte Deckplatte auf, so dass jedes Luftbläschen ausgeschlossen ist. Nunmehr deckt man die Messingkappe über und zieht die Schraube mässig an. Man schraube den Deckel nicht zu fest, da das Glas bei sehr starkem Druck selbst optisch aktiv werden kann. Bei neueren Apparaten ist vielfach die Verschlusskappe nur aufzustreifen. Man mache stets eine Reihe von Ablesungen und notiere die erhaltenen Zahlen; mitunter fallen dann einzelne Ablesungen ganz aus der Reihe heraus; diese kann man unbedenklich streichen.

Die Röhre muss sofort nach dem Gebrauch sorgfältig, auch mit destilliertem Wasser, gereinigt werden; ganz besonders wichtig ist dieses bei der Untersuchung von Harn; bei der Aufbewahrung schraube man den Deckel nicht ganz zu, damit der Gummiring nicht am Glase fest klebt.

Der Harn muss ganz klar sein und in jedem Fall filtriert werden; ferner darf er nicht zu stark gefärbt sein. Gelingt es nicht, ihn durch Filtration zu klären oder ist er zu stark gefärbt, so muss er mit Fällungsmitteln behandelt werden, welche gleichzeitig Farbstoff entfernen. Am gebräuchlichsten hierzu ist neutrales Bleiacetat. Man schüttelt den Harn mit gepulvertem neutralen Bleiacetat in einem trockenen Kölbchen (auf 50 ccm Harn mehrere grosse Messerspitzen voll), filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Bechergläschen: geht der bleihaltige Harn anfangs trüb durch, so giesst man ihn wiederholt aufs Filter zurück. Statt dessen kann man auch 4 Vol. Harn mit 1 Vol. gesättigter Bleiacetatlösung mischen und durch ein trockenes Filter filtrieren, die Verdünnung muss natürlich in Rechnung gezogen werden.

Enthält der Harn Oxybuttersäure — das ist stets anzunehmen, wenn er Acetessigsäure enthält —, so bedarf die abgelesene Zahl für den Zuckergehalt einer Correctur wegen der durch die Oxybuttersäure verursachten Linksdrehung. Man lässt den Harn vergähren und bestimmt die Drehung. Dieselbe, auf Traubenzucker berechnet (die spec. Drehung der Oxybuttersäure α_D ist $-24{,}12^0$), ist den Zuckerprocenten zu addieren. Auch gepaarte Glucuronsäure kann unter Umständen Linksdrehung verursachen (P. Mayer, Berl. klin. Wochenschr. 1900, No. 1).

b) Bestimmung durch Reduction.

Unter bestimmten Bedingungen reduciert 1 Mol. Traubenzucker sehr annähernd 5 Mol. oder 10 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul, also 180 T. wasserfreier Traubenzucker das Oxyd von 1247,0 T. krystallisiertem Kupfersulfat $CuSO_4 + 5H_2O$ zu Oxydul.

1. Fehling'sches Titrierverfahren.

Herstellung der Lösungen. a) 34,639 g reines schwefelsaures Kupferoxyd in nicht verwitterten Krystallen werden auf einem grossen Uhrglas genau abgewogen, in einer Schale unter Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung in einen 500 ccm-Kolben gebracht, gut nachgespült, nach völligem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt.

b) Ungefähr 173 g Kaliumnatriumtartrat (Natron-Kali tartaric.) werden in wenig Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung in einen 500 ccm-Kolben gebracht, 100 ccm Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht zugegossen; nach völligem Erkalten zum Volumen von 500 aufgefüllt.

Man mischt gleiche Volumina beider Flüssigkeiten — etwa 25 ccm, mit der Pipette abgemessen — in einem trockenen Gläschen: tiefblaue Flüssigkeit, Fehling'sche Lösung, von welcher 10 ccm = 0,05 Traubenzucker. Man prüft die Lösung, indem man eine Probe, mit etwa dem 4 fachen Volumen Wasser verdünnt, im Reagensglas zum Sieden erhitzt: es darf sich kein Oxydul ausscheiden.

Ausführung der Bestimmung.

Man verdünnt die Zuckerlösung resp. den Harn soweit, dass die Lösung etwa 0,5 pCt. Zucker enthält oder etwas mehr und füllt diese Lösung in eine Bürette[1]). Andererseits misst man 10 ccm Fehling'sche Lösung mit der Pipette genau ab, lässt in eine etwas tiefe Porzellanschale oder in einen Kolben ablaufen, setzt ungefähr 40 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, lässt dann die Zuckerlösung einfliessen. Sehr bald scheidet sich rotes Kupferoxydul oder gelbes Kupferoxydulhydrat aus. Bei weiterem Nachfliessenlassen nimmt die Ausscheidung von Oxydul mehr und mehr zu, die blaue Farbe der Flüssig-

1) Als Anhalt für das Mass der Verdünnung des Harns ist das specifische Gewicht zu benutzen: natürlich wird es nicht immer gleich beim ersten Versuch gelingen, die Verdünnung richtig zu treffen.

keit mehr und mehr ab. Es handelt sich nun darum, den Punkt zu erkennen, wo eben die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden, d. h. alles Kupferoxyd reduciert ist und doch noch kein Zucker im Ueberschuss vorhanden ist. Glaubt man diesem Punkt nahe zu sein, so filtriert man eine kleine mit der Pipette entnommene Probe durch ein kleines Filter aus sehr dichtem Filtrierpapier — das Filtrat darf kein Kupferoxydul suspendiert enthalten, welches sehr leicht hindurchgeht — säuert mit Salzsäure an und macht mit Ammoniak alkalisch: die Flüssigkeit darf nicht bläulich erscheinen. Ist es noch der Fall, so setzt man noch $^1/_2$ ccm der Zuckerlösung hinzu, erhitzt und prüft aufs Neue u. s. w. Selbstverständlich ist diese erste Titrierung immer nur eine annähernde.

Bequemer als dieses Verfahren ist zur Bestimmung des Endpunktes der Reaction folgendes: Filtrierpapier wird mit einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung angefeuchtet. Darüber legt man ein 4 fach zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier. Von Zeit zu Zeit entnimmt man einen Tropfen mit dem Glasstab und bringt ihn unter leichtem Andrücken auf das obere Filtrierpapier. So lange noch Kupfer in Lösung ist, entsteht auf dem unteren Filtrierpapier ein rötlicher Fleck von Kupferferrocyanid. Es ist indessen zu bemerken, dass diese Art der Prüfung im Harn öfters fehlschlägt.

Erweist sich gleich die erste Probe kupferfrei, so ist aller Wahrscheinlichkeit nach zuviel Zuckerlösung hinzugesetzt worden und die ganze Bestimmung muss wiederholt werden, indem man nun mit dem Zusatz der Zuckerlösung vorsichtiger verfährt.

Berechnung: Man habe 8,2 ccm der (verdünnten) Zuckerlösung verbraucht, dann enthalten diese 8,2 ccm 0,05 Zucker, also $100 : \frac{0{,}05 \times 100}{8{,}2}$.

Der Procentgehalt der verdünnten Zuckerlösung ist also gleich 5, dividiert durch die Anzahl der bis zur Endreaction gebrauchten ccm.

2. Wägungsverfahren.

30 ccm Fehling'sche Lösung werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, in der Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 20 ccm der verdünnten Zuckerlösung hinzugesetzt, 5 Minuten in gelindem Sieden erhalten, dann mit etwa

120 ccm vorher gekochtem Wasser versetzt. Die Flüssigkeit muss dabei blau bleiben. Man filtriert durch ein getrocknetes gewogenes Filter (etwa von Schleicher & Schüll No. 590 von 9 cm Durchmesser, oder aschefreies sog. Barytfiltrierpapier von Dreverhoff in Dresden), wäscht mit heissem Wasser nach, bis eine Probe des Waschwassers durch Salzsäure + Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, dann mit Alkohol absolut. und Aether, trocknet bei 110—115° und wägt. Die Differenz entspricht dem Kupferoxydul. Zur Berechnung des Zuckergehaltes aus dem Kupferoxydul multipliciert man mit $\frac{18}{35.7} = 0,5042$.

Genauer als das angegebene Verfahren, aber auch schwieriger ausführbar, ist die von Allihn angegebene Sammlung des Kupferoxyduls auf einem Asbestfilter, Reduction des Kupferoxyduls durch Glühen im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer und Wägen desselben.

Da das Reductionsvermögen des Zuckers für Kupferoxyd etwas wechselnd ist, je nach der Concentration der Zuckerlösungen, so ist es für ganz genaue Bestimmungen nicht zulässig, den Zuckergehalt aus der Quantität des erhaltenen Kupfers zu berechnen, man muss sich vielmehr einer empirisch festgestellten Tabelle (S. 268—269) bedienen, welche direct die dem Gewicht des Kupfers entsprechende Quantität Zucker angibt. Es ist einleuchtend, dass auch die Titrierung nach Fehling nur Annäherungswerte geben kann.

Natürlich kann man diese Tabelle auch benutzen, wenn man das Kupferoxydul selbst gewogen hat, man braucht dasselbe nur auf Kupfer umzurechnen, indem man mit 317 multipliciert und durch 357 dividiert (Aequival.-Gewicht von Kupfer = 63,4, Kupferoxydul = 71,4, Kupferoxyd und Kupfersulfür (Cuprosulfid Cu_2S) = 79,4).

Die Tabelle gilt aber nur für die von Allihn eingehaltenen Bedingungen, die bezüglich der Alkalilauge etwas andere sind, wie bei der Fehling'schen Lösung. Die Allihn'sche Lösung enthält nicht 100 ccm Natronlauge in 500 ccm Seignettesalzlösung, sondern 125 g Kalihydrat. Man wird eine solche Lauge also auch zweckmässig bei dem Wägungsverfahren überhaupt anwenden, namentlich wenn man die Tabelle benutzen will, statt den Zuckergehalt zu berechnen. Man nimmt zur Bestimmung 30 ccm Kupfersulfatlösung, 30 ccm der alkalischen

Seignettesalzlösung und 60 ccm Wasser, 25 ccm der Zuckerlösung.

Sehr häufig kommt es bei schwächer zuckerhaltigen Harnen vor, dass das Kupferoxydul sich nicht in filtrierbarer Form abscheidet, wodurch sowohl die Titriermethode als auch die Wägungsmethode unausführbar wird.

Für diese Fälle empfiehlt sich das Pavy'sche Verfahren,[1]) das in neuerer Zeit von Kumagawa[2]) und Sahli[3]) eine ausführliche Bearbeitung erfahren hat und namentlich von letzterem warm empfohlen wird. Dasselbe beruht darauf, dass das Kupferoxydul völlig in Lösung bleibt, wenn man die Fehling'sche Lösung stark verdünnt und ihr eine genügende Quantität Ammoniak hinzusetzt. Als Endpunkt der Reaction gilt also die Entfärbung der vorher blauen Flüssigkeit. Nach den Untersuchungen von Pavy ist in dieser Lösung das Reductionsvermögen des Traubenzuckers ein etwas anderes. 1 Mol. Traubenzucker reduciert nicht 5, sondern 6 Mol. Kupfersulfat. Um eine Lösung zu erhalten, von der 10 ccm 0,005 Traubenzucker entsprechen, benutzt man eine Lösung von folgender Zusammensetzung:

Kupfersulfat 4,158, Seignettesalz 20,40, Aetzkali 20,40. Ammoniak (ca. 0,88 D) 300 ccm aufgefüllt zu 1 Liter. Man wird gut tun, auch diese Lösung in eine Kupferlösung einerseits und alkalisch-ammonikalische Seignettesalzlösung zu trennen. Hinsichtlich der Ausführung empfiehlt Kumagawa, einer älteren Angabe Pavy's folgend, 20 ccm Pavy'sche Lösung und 20 ccm Wasser, Sahli 10 ccm Pavy'sche Lösung und 30 ccm Wasser. Die abgemessene Lösung wird in ein Kölbchen gebracht. Der Harn muss sehr stark verdünnt werden: bei Kumagawa's Vorschrift auf etwa 2 pM. Zuckergehalt, bei Sahli's auf etwa 1 pM. Die erforderliche Verdünnung erfährt man durch eine vorläufige Titierung mit geringerer Verdünnung.

Nach den Angaben von Pavy ist es sehr wichtig, dass der Kolben keine Luft enthält, da durch Reoxydation des Kupferoxyduls erhebliche Fehler entstehen würden. Zu dem Zweck ist der Kolben durch einen doppelt durch-

1) Physiologie der Kohlehydrate. deutsche Uebersetzung von Grube. 1895. S. 74 ff.
2) Festschrift für E. Salkowski. 1904. S. 211.
3) Deutsche med. Wochenschr. 1905. No. 36.

Tabelle zur Ermittelung des Traubenzuckers

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
10	6,1	43	22,4	76	38,8	109	55,5	142	72,3	175	89,5	208	106,8
11	6,6	44	22,9	77	39,3	110	56,0	143	72,9	176	90,0	209	107,4
12	7,1	45	23,4	78	39,8	111	56,5	144	73,4	177	90.5	210	107,9
13	7.6	46	23,9	79	40,3	112	57,0	145	73.9	178	91,1	211	108,4
14	8.1	47	24,4	80	40,8	113	57,5	146	74,4	179	91,6	212	109,0
15	8,6	48	24,9	81	41,3	114	58,0	147	74,9	180	92,1	213	109.5
16	9,0	49	25,4	82	41,8	115	58,6	148	75,5	181	92,6	214	110,0
17	9.5	50	25,9	83	42,3	116	59,1	149	76,0	182	93,1	215	110,6
18	10,0	51	26,4	84	42.8	117	59,6	150	76,5	183	93,7	216	111,1
19	10,5	52	26,9	85	43,4	118	60,1	151	77.0	184	94,2	217	111,6
20	11,0	53	27,4	86	43,9	119	60,6	152	77,5	185	94,7	218	112,1
21	11,5	54	27,9	87	44,4	120	61,1	153	78,1	186	95,2	219	112,7
22	12.0	55	28,4	88	44,9	121	61.6	154	78,6	187	95,7	220	113,2
23	12,5	56	28.8	89	45,4	122	62,1	155	79,1	188	96,3	221	113,7
24	13,0	57	29,3	90	45,9	123	62.6	156	79,6	189	96,8	222	114,3
25	13,5	58	29,8	91	46,4	124	63,1	157	80,1	190	97,3	223	114.8
26	14,0	59	30,3	92	46,9	125	63,7	158	80,7	191	97,8	224	115,3
27	14,5	60	30,8	93	47.4	126	64,2	159	81,2	192	98,4	225	115.9
28	15,0	61	31,3	94	47,9	127	64,7	160	81,7	193	98,9	226	116,4
29	15.5	62	31,8	95	48,4	128	65.2	161	82,2	194	99,4	227	116.9
30	16,0	63	32,3	96	48,9	129	65,7	162	82,7	195	100,0	228	117,4
31	16,5	64	32,8	97	49,4	130	66,2	163	83,3	196	100,5	229	118,0
32	17,0	65	33,3	98	49.9	131	66,7	164	83,8	197	101.0	230	118.5
33	17.5	66	33,8	99	50.4	132	67,2	165	84,3	198	101,5	231	119,0
34	18,0	67	34,3	100	50,9	133	67,7	166	84,8	199	102,0	232	119.6
35	18,5	68	34,8	101	51,4	134	68,2	167	85,3	200	102,6	233	120,1
36	18,9	69	35,3	102	51,9	135	68,8	168	85,9	201	103,1	234	120,7
37	19,4	70	35,8	103	52,4	136	69,3	169	86,4	202	103,7	235	121,2
38	19,9	71	36,3	104	52,9	137	69,8	170	86,9	203	104.2	236	121,7
39	20,4	72	36,8	105	53.5	138	70,3	171	87,4	204	104,7	237	122,3
40	20,9	73	37,3	106	54,0	139	70,8	172	87,9	205	105,3	238	122,8
41	21,4	74	37.9	107	54,5	140	71,3	173	88,5	206	105.8	239	123,4
42	21.9	75	38.3	108	55,0	141	71,8	174	89,0	207	106,3	240	123,9

bohrten Kork geschlossen. Die eine Bohrung dient zur Aufnahme des Ausflussröhrchens der Bürette, die andere enthält ein seitlich umgebogenes Glasrohr zum Entweichen der stark ammoniakalischen Wasserdämpfe. Kumagawa schliesst sich diesen Angaben an und leitet ausserdem die lästigen Ammoniakdämpfe unter Benutzung eines Ventils in verdünnte Schwefelsäure. Nach Sahli ist diese Gefahr nicht gross, da der Kolben doch mit Wasserdampf

aus dem Gewicht des Kupfers nach Allihn.

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
241	124,4	273	141,7	305	159,3	337	177,0	369	195,1	401	213,5	433	232,2
242	125,0	274	142,2	306	159,8	338	177,6	370	195,7	402	214,1	434	232,8
243	125,5	275	142,8	307	160,4	339	178,1	371	196,3	403	214,6	435	233,4
244	126,0	276	143,3	308	160,9	340	178,7	372	196,8	404	215,2	436	233,9
245	126,6	277	143,9	309	161,5	341	179,3	373	197,4	405	215,8	437	234,5
246	127,1	278	144,4	310	162,0	342	179,8	374	198,0	406	216,4	438	235,1
247	127,6	279	145,0	311	162,6	343	180,4	375	198,6	407	217,0	439	235,7
248	128,1	280	145,5	312	163,1	344	180,9	376	199,1	408	217,5	440	236,3
249	128,7	281	146,1	313	163,7	345	181,5	377	199,7	409	218,1	441	236,9
250	129,2	282	146,6	314	164,2	346	182,1	378	200,3	410	218,7	442	237,5
251	129,7	283	147,2	315	164,8	347	182,6	379	200,8	411	219,3	443	238,1
252	130,3	284	147,7	316	165,3	348	183,2	380	201,4	412	219,9	444	238,7
253	130,8	285	148,3	317	165,9	349	183,7	381	202,0	413	220,4	445	239,3
254	131,4	286	148,8	318	166,4	350	184,3	382	202,5	414	221,0	446	239,8
255	131,9	287	149,4	319	167,0	351	184,9	383	203,1	415	221,6	447	240,4
256	132,4	288	149,9	320	167,5	352	185,4	384	203,7	416	222,2	446	241,0
257	133,0	289	150,5	321	168,1	353	186,0	385	204,3	417	222,8	449	241,6
258	133,5	290	151,0	322	168,6	354	186,6	386	204,8	418	223,3	450	242,2
259	134,1	291	151,6	323	169,2	355	187,2	387	205,4	419	223,9	451	242,8
260	134,6	292	152,1	324	169,7	356	187,7	388	206,0	420	224,5	452	243,4
261	135,1	293	152,7	325	170,3	357	188,3	389	206,5	421	225,1	453	244,0
262	135,7	294	153,2	326	170,9	358	188,9	390	207,1	422	225,7	454	244,6
263	136,2	295	153,8	327	171,4	359	189,4	391	207,7	423	226,3	455	245,2
264	136,8	296	154,3	328	172,0	360	190,0	392	208,3	424	226,9	456	245,7
265	137,3	297	154,9	329	172,5	361	190,6	393	208,8	425	227,5	457	246,3
266	137,8	298	155,4	330	173,1	362	191,1	394	209,4	426	228,0	458	246,9
267	138,4	299	156,0	331	173,7	363	191,7	395	210,0	427	228,6	459	247,5
268	138,9	300	156,5	332	174,2	364	192,3	396	210,6	428	229,2	460	248,1
269	139,5	301	157,1	333	174,8	365	192,9	397	211,2	429	229,8	461	248,7
270	140,0	302	157,6	334	175,3	366	193,4	398	211,7	430	230,4	462	249,3
271	140,6	303	158,2	335	175,9	367	194,0	399	212,3	431	231,0	463	249,9
272	141,1	304	158,7	336	176,5	368	194,6	400	212,9	432	231,6		

erfüllt ist, er titriert daher in der gewöhnlichen Weise ohne Verschluss des Kolbens. Nach den sehr sorgfältigen Versuchen von Kumagawa gilt der Kupfersulfatgehalt von 4,158 auf 1 Liter nur dann, wenn man die Pavy'sche Lösung auf das 4 fache verdünnt, dagegen nicht, wenn man sie nur auf das doppelte verdünnt (gleiche Volumina Lösung und Wasser). In diesem Falle muss der Kupfergehalt etwas höher genommen werden, nämlich 4,278 g.

Mitunter kommt es doch zu einer störenden Ausscheidung von Kupferoxydul. Man kann diesen Uebelstand dann in einer neuen Titrierung dadurch abhelfen, dass man noch mehr Kali oder Natronlauge hinzusetzt (auf 10 ccm Pavy'sche Lösung ca. 10 ccm Natronlauge), welche Lavalle[1]), nicht ganz zutreffender Weise, für sich allein schon für hinreichend hält, um die Ausscheidung von Kupferoxydul zu verhüten. Nach den Versuchen von A. Manasse findet dabei eine merkliche Aenderung des Titers nicht statt (noch nicht veröffentlichte Mitteilung).

Normaler Harn enthält reducierende Substanzen, etwa 0,2—0,3 pCt. Traubenzucker entsprechend; titriert man also einen mit einer bekannten Quantität Glucose versetzten normalen Harn, so fällt die Bestimmung natürlich entsprechend zu hoch aus. Für diabetischen Harn kommt dieser Fehler zwar auch, aber, wie es scheint, weniger in Betracht, namentlich nicht, wenn man den Harn verdünnt. Sehr bequem, wenn auch weniger genau, ist die Bestimmung des Zuckers aus dem Volumen der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure: es sind hierzu empirisch graduierte Apparte „Gährungssaccharometer" angegeben worden von Einhorn, Fiebig, Lohnstein, letzteres auch für unverdünnten Harn (Allg. med. Centralzeitung 1899, No. 101 und Münch. med. Wochenschr. 1899, No. 50). Die Resultate mit dem letzteren Apparat scheinen recht befriedigend zu sein.

XI. Bestimmung der Salzsäure

in den Analysen meistens als Chlornatrium ausgedrückt.

Titrierverfahren nach Mohr. Princip: Versetzt man eine Chlornatriumlösung mit etwas Kaliumchromat, dann mit Silberlösung, so fällt nur Chlorsilber aus; erst wenn sämtliches Chlor an Silber gebunden, entsteht auch Silberchromat[2]), welches sich dem ausfallenden Chlorsilber beimischt und demselben eine Orangefärbung erteilt.

Die Silberlösung richtet man zweckmässig so ein, dass 1 ccm 0,01 Chlornatrium entspricht. Man erhält dieselbe durch Auflösen von 29,075 g reinen Argent. nitric. fus. zu einem Liter oder 7,269 g zu $^1/_4$ Liter. (Verfahren

1) Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 38, S. 2170.

2) Das phosphorsaure Silber fällt erst nach dem chromsauren aus.

dabei siehe bei „Harnstoffbestimmung“ S. 250 oder „Stickstoffbestimmung“ nach Kjeldahl S. 252 u. 253.)

Ausführung: 10 ccm Harn werden im Kolben, der auf weisses Papier zu stellen ist, oder einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser versetzt, dann mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung. Man lässt nunmehr aus der Bürette Silberlösung einfliessen, bis bei starkem Umrühren die an der Eintrittstelle rötliche Färbung nicht mehr, wie anfangs, verschwindet. Die erste Spur von bleibender Orangefärbung bezeichnet die Endreaction. Die erste Titrierung ergibt nur Annäherungswerte, die Bestimmung ist an demselben Harn nochmals zu wiederholen. Der Harn muss eiweissfrei sein.

XII. Bestimmung der Gesamtschwefelsäure.

100 ccm[1]) filtrierten ganz klaren Harns werden mit 10 ccm Salzsäure im Becherglas auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, ca. 10 Minuten in gelindem Sieden erhalten, dann die Flamme entfernt und nach einigen Minuten vorsichtig mit 10—15 ccm vorher erhitzter Chlorbaryumlösung versetzt, dann am besten bis zum nächsten Tage stehen gelassen, damit das Baryumsulfat sich gut absetzt. Geht dieses nicht an, so erhitzt man das Becherglas so lange auf dem Wasserbad, bis der schwefelsaure Baryt sich abgesetzt hat und die Flüssigkeit ganz klar erscheint. Man filtriert, ev. nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad, durch ein kleines aschefreies, dichtes Filter von 9 cm Durchmesser und bringt den Niederschlag mit Hülfe des Gummiwischers vollständig auf das Filter. Das Filtrat muss ganz klar sein: ist es das nicht, so klärt man es durch wiederholtes Zurückgiessen auf das Filter. Man prüft das klare Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure auf genügenden Chlorbaryumzusatz, wäscht dann mit warmem Wasser so lange, bis eine Probe des zuletzt aufgefangenen Waschwassers mit Silberlösung sich nicht mehr trübt, giesst das Filter zur Entfernung von Farbstoff (namentlich Indigoblau und -rot) und Trocknung ein- bis zweimal voll Alkohol absolut., dann einmal voll Aether.

Zur Bestimmung der Menge des so erhaltenen Baryumsulfates bringt man das Filter, das nach einigen

---

1) Bei concentriertem Harn genügen 50 ccm + 50 ccm Wasser.

Minuten völlig trocken ist, samt Niederschlag in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt anfangs bei fast völlig aufgelegtem Deckel gelinde, dann bei etwas weiterer Oeffnung stark ca. 5 Minuten lang oder auch länger (bei dickerem Papier), jedenfalls so lange, bis der Inhalt des Tiegels völlig weiss erscheint, lässt erkalten und wägt. Die Differenz zum früheren Gewicht ergiebt die Quantität des Baryumsulfates. Das Gewicht desselben mit $\frac{98}{233} = 0{,}4206$ multipliciert, ergibt die Quantität der Schwefelsäure, mit $\frac{80}{233} = 0{,}3433$ multipliciert, die Quantität des Schwefelsäureanhydrid's.

XIII. Bestimmung des Gesamtschwefels und neutralen Schwefels.

a) 25 ccm, bei concentriertem Harn 25 ccm des mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Harns, werden auf dem Wasserbad in einer Platinschale auf ein kleines Volumen eingedampft, dazu 20 g Salpetermischung (3 Gew.-T. Kalisalpeter, 1 Gew.-T. Natriumcarbonat), vorsichtig von der Seite her bis zum völligen Schmelzen und Weisswerden der Schmelze erhitzt. Wegen des Schwefelgehalts des Leuchtgases soll hierbei eine Spiritusflamme vorzuziehen sein. Die Schmelze in Wasser gelöst, in einen Kolben gegossen, nachgespült, in den Kolben vorsichtig und allmälig durch einen Trichter 100 ccm Salzsäure eingegossen. Weiterhin: Erhitzen auf dem Sandbad bei aufgesetztem Trichter, bis die Gasentwickelung ganz aufgehört hat, Uebertragung in eine Porzellanschale, Eindampfen bis zur Trockne, Uebergiessen unter Umrühren mit 100 ccm Salzsäure und Wiedereindampfen; diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Aufnahme des trocknen Rückstandes in Wasser, Filtrieren, (Kieselsäure) in ein Becherglas, Erhitzen auf dem Drahtnetz, bis zum beginnenden Sieden, vorsichtiger Zusatz von 10 ccm heisser Chlorbaryumlösung, Filtrieren am nächsten Tage etc. wie bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure. — Die Subtraction des durch die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure erhaltenen Schwefels von dem Gesamtschwefel, ergibt den neutralen Schwefel.

b) Das Verfahren a leidet an dem Uebelstand, dass das notwendige wiederholte Abdampfen mit Salzsäure sehr

lästig ist. Es ist deshalb von verschiedenen Seiten empfohlen worden, die Oxydation mit Natriumsuperoxyd zu bewirken. Für feste Substanzen geben A. Neumann und Meinertz[1]) folgende Vorschrift:

1 g Substanz wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und $2^1/_2$ g Natriumsuperoxyd in einem Nickeltiegel von etwa 100 ccm Inhalt innig vermengt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung (etwa 5 Minuten) werden wieder $2^1/_2$ g Natriumsuperoxyd zugesetzt; dann wird mit kleiner Flamme noch einmal etwa 1 Stunde erwärmt und zwar bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Hierauf entfernt man den Gasbrenner, gibt noch 2 g Superoxyd hinein und glüht ca. $^1/_4$ Stunde, indem man die Flamme allmälig bis zu voller Stärke vergrössert. Alsdann ist völlige Verflüssigung eingetreten. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen und bedeckt, mit kleiner Flamme bis zur Lösung erhitzt. Die Flüssigkeit wird in ein Becherglas übertragen, mit bromhaltiger Salzsäure vorsichtig sauer gemacht und nun auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt, wobei eine klare grüne Lösung entsteht.

Für den Harn lässt sich dieses Verfahren verwenden, indem man zwischen 25 und 50 ccm Harn vorher im Nickeltiegel bis zum Sirup eindampft.

XIV. Bestimmung der Aetherschwefelsäure.

Hierzu dient zweckmässig Harn nach dem Gebrauch von Phenol oder Harn von Ileuskranken. Man mischt gleiche Volumina — etwa 75 ccm mit 75 ccm oder 100 ccm mit 100 ccm — Harn und alkalische Chlorbaryumlösung (Gemisch von 2 Vol. Barytwasser und 1 Vol. Chlorbaryumlösung) in einem trockenen Becherglas unter gutem Durchrühren, filtriert nach einigen Minuten durch ein nicht angefeuchtetes Filter in ein trockenes Gefäss. Von dem klaren Filtrat (beim Stehen tritt nachträglich Trübung ein durch Bildung von Baryumcarbonat) misst man 100 ccm ab, säuert ganz schwach mit Salzsäure an, setzt dann noch 10 ccm Salzsäure hinzu und verfährt nun, wie bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure angegeben,

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 43. S. 37.

nur mit dem Unterschied, dass der weitere Zusatz von Chlorbaryum in Fortfall kommt.

XV. Bestimmung der Phosphorsäure

geschieht allgemein durch Titrieren mit Uranlösung. Versetzt man eine durch Essigsäure angesäuerte und Natriumacetat enthaltende Lösung von secundärem Natriumphosphat mit einer Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Uran (bezw. „Uranyl"), so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Uranyl nach der Gleichung $(UrO_2)2(NO_3) + Na_2HPO_4 = (UrO_2)HPO_4 + 2(NaNO_3)$. Ein etwaiger Ueberschuss von Uran ist leicht zu erkennen: jeder Tropfen der Mischung gibt alsdann mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung einen braunroten Niederschlag von Uranylferrocyanid. Dieses ist die sog. Endreaction: sie tritt erst ein, wenn die Phosphorsäure völlig ausgefällt und bereits ein geringer Ueberschuss von Uran vorhanden ist. Statt dessen kann man auch zu der Lösung des phosphorsauren Salzes etwas Cochenilletinctur hinzusetzen: ein Ueberschuss von Uran bewirkt Grünfärbung, jedoch nur wenn die Flüssigkeit keine freie Salpetersäure enthält. Es steht auch nichts im Wege, beide Endreactionen gleichzeitig anzuwenden.

Herstellung der Uranlösung. Man löst ungefähr 33 g käufliches gelbes Uranoxydnatron (Uransaures Natron) unter Erwärmen in ca. 200 ccm Wasser und möglichst wenig Salpetersäure und verdünnt auf 1100 ccm. Der Gehalt dieser Lösung muss empirisch festgestellt werden durch Titrieren mit einer Lösung von Natriumphosphat von bekanntem Gehalt. Man wägt 10,085 g reines, trockenes, durchaus nicht verwittertes Natriumphosphat genau ab und löst es zu einem Liter. Die Herstellung dieser Lösung ist aber oft sehr schwierig, ja mitunter selbst unausführbar, da das Natriumphosphat bei trockener Luft unter den Händen verwittert. Man verfährt daher besser folgendermassen. Ca. 12 g Natriumphosphat werden in 1100 ccm Wasser gelöst, 50 ccm der gut durchgeschüttelten Lösung in einem Platin- oder Porzellanschälchen eingedampft, getrocknet, geglüht. Der aus pyrophosphorsaurem Natron $Na_4P_2O_7$ bestehende Rückstand muss 0,1873 g wiegen. Wiegt er mehr, so wird die Lösung entsprechend verdünnt. 50 ccm dieser Lösung, mit der

Pipette abgemessen, lässt man in ein Becherglas fliessen, setzt 5 ccm Essigsäuremischung (100 g Natriumacetat, 100 ccm Acid. acet. dilut. Ph. G. III aufgefüllt zu 1 Liter) hinzu, dann einige Tropfen Cochenilletinctur und erhitzt fast bis zum Sieden. Nunmehr lässt man etwa 18 ccm Uranlösung einfliessen, beobachtet die Farbe der Mischung, bringt jedenfalls aber auch einen Tropfen mit dem Glasstab mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zum Zusammenfliessen — zweckmässig verteilt man eine Anzahl Tropfen Ferrocyankaliumlösung reihenweise auf einer weissen Porzellanplatte. Tritt nach einigen Augenblicken leichte Bräunung ein, so ist die Endreaction erreicht (die Mischung resp. der Niederschlag wird dann auch grünliche Färbung zeigen), bleibt die Braunfärbung aus, so lässt man weiter einfliessen und prüft jedes Mal nach Zusatz von 0,2 ccm. Hat man die Endreaction erreicht, so erhitzt man die Mischung einige Minuten, stellt wieder die Endreaction an usw. Wenn die Lösung richtig ist, so muss man zu 50 ccm der Lösung von Natriumphosphat 20 ccm Uranlösung brauchen. Meistens ist dieses nicht der Fall, sondern man braucht weniger. Hat man z. B. 19,4 ccm gebraucht, so setzt man auf je 19,4 ccm 0,6 ccm Wasser hinzu. 20 ccm dieser Uranlösung entsprechen dann 0.1 P_2O_5.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht man genau so, wie bei der Titerstellung beschrieben, gleichfalls mit 50 ccm: die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter dividiert durch 10 ergibt den Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5) in Gramm für 1 l Harn.

III.

Analyse der Darmentleerungen.

Die zweckmässig in einer (samt Glasstab zum Umrühren) gewogenen Schale aufgefangenen Darmentleerungen werden durch anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbad unter Umrühren mit dem Glasstab getrocknet, bis sie

pulverisierbar erscheinen. Das Trocknen kann nach Poda[1] durch wiederholtes Aufgiessen von Alkohol absolut. befördert werden (nach 4—6 Stunden 50 ccm Alkohol absolut. zugesetzt, dann nach einer weiteren Stunde 25 ccm und Weitererhitzen). Man wägt die Schale und erfährt so das Gewicht der lufttrockenen Faeces. Dieselben werden alsdann schnell gepulvert und in einem gut schliessenden Glasstöpselglas aufbewahrt. Auf Verluste beim Herauskratzen des Schaleninhaltes und Pulvern kommt es nicht an.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Man bringt ca. 1,5—2 g in ein 10—15 cm langes Röhrchen mit Korkstöpsel oder Glasstöpsel, dessen Gewicht bis auf Centigramme bekannt ist, schüttet das Röhrchen in eine gewogene Platinschale aus, wägt das Röhrchen zurück und erfährt so das Gewicht der angewendeten Quantität. Man erhitzt bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Erforderlichenfalls rechnet man auf die feuchte Substanz um.

2. Die Aschenbestimmung geschieht in derselben Quantität. Man erhitzt den bei der Wasserbestimmung erhaltenen Rückstand vorsichtig so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, verascht dann vollends durch stärkeres Erhitzen. Gelingt die völlige Veraschung auf diesem Wege nicht, so zieht man den Rückstand auf dem Wasserbad mit Wasser aus, filtriert durch ein dünnes, aschefreies Filter, auf welches man auch die kohlehaltige Asche bringt, soweit dieses ohne Schwierigkeit gelingt, spült die Schale und das Filter mehrmals mit heissem Wasser aus (man benutzt natürlich das Spülwasser zum Waschen des Filters), trocknet das Filter mit Inhalt. Ebenso trocknet man die Platinschale. Man bringt das Filter mit der kohlehaltigen Asche in die Platinschale, erhitzt zum Glühen. Die Veraschung erfolgt nunmehr schnell. Man lässt erkalten, bringt den wässrigen Auszug ohne Verlust in die Platinschale, dampft in dieser ein, erhitzt den Rest bis zum gelinden Glühen. Natürlich kann man auch den wässrigen Auszug für sich eindampfen: man erfährt alsdann die löslichen und unlöslichen Salze gesondert.

3. Zur Bestimmung des N-Gehaltes verwendet man 1—1,5 g je nach dem zu erwartenden N-Gehalt, der grösser ist bei Fleischnahrung, kleiner bei gemischter Kost. Die genaue Feststellung des Gewichts geschieht wie bei

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. 25. S. 355.

der Wasserbestimmung. Man führt das Röhrchen direct in den Kjeldahl-Kolben ein. Die am Halse desselben haftengebliebenen Stäubchen spült man mit Wasser in den Kolben, setzt 15 ccm Schwefelsäure und 0,4 HgO hinzu. erhitzt, anfangs mit kleiner Flamme, bis farblose oder schwachweingelbe Lösung erreicht ist usw. Zögert die vollständige Oxydation, so kann man sie durch vorsichtigen Zusatz von ein wenig feingepulvertem Permanganat befördern. Man legt 25 ccm Viertelnormalsäure vor, welche wohl in allen Fällen genügen werden, allenfalls bei sehr N-reichen Faeces 20 ccm Halbnormalsäure. Im Uebrigen sei auf die Beschreibung des Verfahrens bei Harn S. 254 u. ff. verwiesen.

4. Bestimmung des Aetherextracts (Fett). Man extrahiert zwischen 3 und 4 g des Materials (genau gewogen) im Soxhlet-Apparat, verdampft den Aetherauszug, nimmt nochmals in Aether oder Petroläther auf, filtriert wenn nötig, verdampft in einem leichten gewogenen Erlenmeyer'schen Kölbchen, vertreibt die letzten Aetherreste durch einen Luftstrom oder CO_2-Strom, erhitzt mehrere Stunden bei 80° oder kurze Zeit bei 105°, wägt. Will man auch die Quantität der in Form von Seifen enthaltenen Fettsäuren erfahren, so feuchtet man einige Gramm des Materials, genau gewogen, in einem Schälchen mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) an, trocknet auf dem Wasserbad, bringt den Rückstand vollständig in die Soxhlet-Hülse, indem man die Schale mit Filtrierpapierstückchen auswischt und diese gleichfalls in die Hülse bringt. Man erhält mehr Aetherextract, wie bei der ersten Bestimmung. Das Plus ist auf die in Salzform vorhandenen Fettsäuren zu beziehen. Bei knappem Material kann man auch das schon mit Aether extrahierte Pulver benutzen oder auch, wenn man nur eine Gesamtbestimmung wünscht, das Pulver von vornherein mit Salzsäure abdampfen.

5. Bestimmung des Amylum resp. der Kohlehydrate nach Märker. Man bringt zwischen 3 und 4 g, genau gewogen, in ein Porzellangefäss (sehr brauchbar sind die Töpfe vom Liebig'schen Fleischextract), übergiesst mit 25 ccm 1 procentiger Milchsäure und 30 ccm Wasser, rührt mit dem Glasstab gut durch, spült denselben mit möglichst wenig Wasser ab, erhitzt im Autoclaven $2^1/_2$ Stunden bei 3 Atmosphären Druck. Dadurch wird das Amylum in Dextrin übergeführt, Cellulose jedoch nicht

angegriffen. Wenn im Autoclaven kein Druck mehr vorhanden ist, öffnet man, bringt den Inhalt des Porzellangefässes samt der suspendierten Substanz in einen Messkolben von $^1/_4$ Liter Inhalt, spült gut mit Wasser nach und füllt nach völligem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt absetzen, entnimmt von der über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit 200 ccm (2 mal eine Pipette zu 100); statt dessen kann man auch durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtrieren und vom Filtrat 200 ccm abmessen. Man bringt die abgemessene Flüssigkeit in einen Kolben von ca. 400 ccm Inhalt, setzt 15 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt $2^1/_2$ Stunden im gut kochenden Wasserbade zur Ueberführung des Dextrins in Traubenzucker, lässt erkalten, bringt in einen Messkolben von 300 ccm, neutralisiert nahezu mit Natronlauge (ist die Neutralität überschritten, so setzt man wieder etwas Salzsäure hinzu) und macht die Zuckerbestimmung — am besten gewichtsanalytisch an 50 ccm — oder titriert nach Fehling (letzteres nur bei grösserem Gehalt von Amylum zu empfehlen).

Statt dieses Verfahrens kann man auch das von L. v. Liebermann benutzen, welches keinen Autoclaven erfordert (siehe bei Analyse des Weissbrotes etc.).

6. Bestimmung des Gesamt-Phosphors.

a) Durch Schmelzen mit Salpeter. — Ca. 1—1,3 g des Materials (genau gewogen) werden mit 20 g Salpetermischung geschmolzen. Man verfährt dabei am besten so, dass man etwa $^2/_3$ der Salpetermischung in eine glatte Reibschale bringt, mit dem Pistill eine Vertiefung in die Salpetermischung drückt, in diese das Material hineinschüttet, verreibt, in die Platinschale schüttet, dann mit dem Rest der Salpetermischung die Reibschale in 2 Anteilen ausspült, und wenn nötig, mit einer Federfahne oder Pinsel auswischt. Man schüttet diese Anteile seitlich in die Schale und beginnt hier die Erhitzung, die so lange fortgesetzt wird, bis alle organische Substanz verbrannt ist. Es ist sehr zweckmässig, gegen Ende der Operation die Schale mit der Zange in die Flamme zu halten, die Verbrennung lässt sich dann leichter zu Ende führen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung ohne Verlust durch einen Trichter in einen Kolben übertragen, vorsichtig bis zur stark sauren Reaction Salpetersäure eingegossen (20—25 ccm) und auf dem Sandbad bei aufgesetztem Trichter so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung voll-

ständig aufgehört hat, die Flüssigkeit dann in eine Porzellanschale übertragen und bis auf ein Volumen von etwa 100 ccm eingedampft, 10 g Ammoniumnitrat und 50 ccm Molybdänlösung hinzugesetzt, bis zum nächsten Tage bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme stehengelassen, durch ein kleines Filter filtriert und mit einer Lösung von: 150 g Ammonnitrat, 10 ccm Salpetersäure, Wasser zum Vol. von 1 Liter die Schale und das Filter einigemal nachgewaschen. Man löst den gelben Rückstand in der Schale in verdünntem Ammoniak (1 : 3) unter Erwärmen, filtriert die Lösung durch das Filter, wäscht mit Ammoniak Schale und Filter nach. Nunmehr setzt man zu der im Becherglas befindlichen Lösung, deren Volumen höchstens 100 ccm betragen soll, besser weniger, so lange Salzsäure, bis sich wieder ein gelber Niederschlag auszuscheiden beginnt, dann ca. $^1/_4$ des Volumens Ammoniak und 10 ccm Chlormagnesiummischung. Man filtriert am nächsten Tage, bringt den Niederschlag von $MgNH_4PO_4$ mit Hülfe des Filtrates vollständig auf das Filter, wäscht dann so lange mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) aus, bis eine Probe des Filtrates von Salpetersäure + Silbernitrat nicht mehr oder nur ganz leicht getrübt wird, trocknet, glüht stark. Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat muss weiss oder höchstens ganz leicht grau aussehen. Gelingt es durch Glühen allein nicht, dieses zu erreichen, so bringt man ein wenig Salpetersäure darauf, trocknet und glüht noch einmal. 111 T. $Mg_2P_2O_7$ entsprechen 31 T. Phosphor = 71 T. P_2O_5.

b) Statt durch Schmelzen mit Salpetermischung kann man nach A. Neumann[1]) die organische Substanz auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat zerstören. Auf 2—3 g des Materials nimmt man 15 ccm Schwefelsäure und 15 g Ammonnitrat. Das Fäcespulver wird, wie bei der Stickstoffbestimmung, in den Kjeldahlkolben geschüttet, mit etwas Wasser nachgespült, dazu 15 ccm Schwefelsäure und erhitzt. Das Ammonnitrat wird in 3 Portionen zugesetzt nach jedesmaligem Abkühlen. Nach dem Erkalten alkalisiert man mit Ammoniak und setzt Essigsäure hinzu. Falls dadurch kein Niederschlag (von Ferriphosphat) entsteht, kann die Phosphorsäure mit Uran titriert werden, sonst muss sie gewichtsanalytisch bestimmt werden. Man kann natürlich auch in

1) Chem. Centralbl. 1898. I, S. 219.

jedem Fall mit Salpetersäure ansäuern und mit Molybdänlösung fällen.

Statt dieses älteren Verfahrens empfiehlt A. Neumann[1]) in neuerer Zeit zur Oxydation ein Gemisch gleicher Vol. conc. Schwefelsäure und Salpetersäure zu verwenden (10 ccm, unter Umständen auch mehr). Die Erhitzung geschieht im schiefliegenden Kjeldahlkolben, in den ein am besten in eine Capillare endigender, mit Salpetersäure von 1,4 D beschickter, an einem Stativ befestigter Tropftrichter mündet. Man lässt die Salpetersäure unter Erhitzen nachtropfen, bis die Flüssigkeit gelb resp. wasserhell geworden ist, setzt dann Wasser hinzu und kocht zur Zerstörung der gebildeten Nitrosylschwefelsäure.

Pfeiffer und Scholz (Deutsches Arch. f. klin. Med. Bd. 63, S. 373) empfehlen 0,5—1,0 g getrocknete Fäces mit 10 ccm Schwefelsäure und 5 g Kaliumsulfat zu erhitzen, die verdünnte Lösung im Becherglas mit Ammoniak und Magnesiamischung zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, dann in verdünnter Essigsäure gelöst, ebenso die im Becherglas hängengebliebene Ammonmagnesia (das Volumen soll 50 ccm nicht überschreiten), dann wird mit Natronlauge neutralisiert, 5 ccm Essigsäuremischung hinzu gesetzt (siehe beim Harn), mit Uranlösung titriert (das Verfahren berücksichtigt das Ferriphosphat nicht, das selten ganz fehlen wird, die Beleganalysen zeigen aber gute Resultate).

7. Bestimmung des Gesamtschwefels. — Ca. 2 g mit 30 g Salpetermischung geschmolzen, dann dasselbe Verfahren, wie bei der Bestimmung des Schwefels im Harn S. 272.

IV.

Analyse des Fleisches.

Zu allen Bestimmungen wird feingehacktes Fleisch verwendet. Man achte sorgfältig darauf, dass die zu den einzelnen Bestimmungen angewendete Quantität eine möglichst richtige Durchschnittsprobe darstellt.

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 37, S. 115 u. Bd. 43, S. 32.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. — Zwischen 2 und 3 g, genau abgewogen, in einer Platinschale (oder Porzellanschale) zuerst auf dem Wasserbad, dann bei 110 bis 115° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

2. Bestimmung des Aschegehaltes. — Dieselbe Probe dient zur Bestimmung des Aschegehaltes.

Man verkohlt zuerst vorsichtig, erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, verreibt die Kohle mit dem Achatpistill oder Glasstab, extrahiert mit heissem Wasser, filtriert durch ein aschefreies Filter, wäscht aus, bewahrt das Filtrat auf. Nunmehr trocknet man das Filter mit der Kohle, bringt dann das Filter mit der Kohle in die Schale zurück, verascht vollständig, giesst nach dem Erkalten das Filtrat hinzu, dampft ein, trocknet, glüht. Vergl. „Darmentleerungen" S. 275.

3. Bestimmung des N-Gehaltes. Man kann den N-Gehalt zwar direct in frischem Fleisch bestimmen, doch ist die Ausführung nicht ganz leicht, die N-Bestimmung nach vorgängiger Trocknung in dieser Hinsicht vorzuziehen. — Man verfährt am besten so, dass man in einer mit Glasstab gewogenen Schale eine grössere Quantität, ca. 50 g. Fleisch genau abwägt, auf dem Wasserbad trocknet, bis das Fleisch pulverisierbar erscheint. Nunmehr wägt man Schale mit Inhalt, kratzt denselben heraus und verfährt im Uebrigen, wie bei der N-Bestimmung der Darmentleerungen angegeben, unter Verwendung von ca. 0,5 g und 25 ccm Viertelnormalsäure. Der erhaltene Wert ist auf frisches Fleisch umzurechnen bezw. von diesem nach Massgabe der Wasserbestimmung auf getrocknetes. Es steht auch nichts im Wege, die Wasser- und Asche-Bestimmung an halbgetrocknetem Fleisch auszuführen, statt an frischem. Wo es auf äusserste Genauigkeit ankommt, ist das Fleisch statt auf dem Wasserbad im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen (Pflüger und Argutinsky). Will man zur N-Bestimmung von frischem Fleisch ausgehen, so wägt man es auf einem doppelten Stanniolblatt ab, faltet dieses und wirft es in den Kjeldahlkolben.

4. Fettbestimmung (bezw. Aetherextractbestimmung) wird zweckmässig an frischem Fleisch ausgeführt. Je nach dem Fettgehalt wägt man eine Durchschnittsprobe von 3 bis 5 g in einem grösseren Wägegläschen genau ab, übergiesst mit ca. 30 ccm Alkohol absolutus, rührt mit einem dünnen Glasstäbchen, welches man mit Alkohol

abspritzt, gut durch, lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Man filtriert, bringt das Fleischpulver vollständig aufs Filter, verdunstet den Alkoholauszug und nimmt den Rückstand mit Aether auf, filtriert, wäscht mit Aether nach, bringt den Aetherauszug, ev. nach dem Einengen, in das Soxhlet'sche Extractionskölbchen. Das Filter samt dem darauf befindlichen Fleischpulver bringt man in die Hülse des Soxhlet-Apparates. Vgl. im Uebrigen die „Fettbestimmung" in den „Darmentleerungen".

Pflüger und Dormeyer empfehlen statt dessen ein Verfahren, welches sich auf die Lösung des Fleisches durch Verdauung und Ausschüttelung der erhaltenen Lösung mit Aether gründet (Pflüger's Archiv, Bd. 65, S. 90, 1896). Das Verfahren ergiebt etwas höhere Werte, doch kann bei demselben dem Fett (bezw. Fett + Cholesterin + Lecithin) eher Milchsäure beigemischt sein, als bei dem eben beschriebenen.

5. Bestimmung des Gesamtphosphors wird wie die entsprechende Bestimmung bei den Darmentleerungen an 1,0—1,5 g des Muskelfleischpulvers ausgeführt, mit 20 resp. 30 g Salpetermischung (20—25 resp. 30—35 ccm Salpetersäure) oder nach A. Neumann.

6. Bestimmung des Gesamtschwefels kann sowohl an frischem Fleisch als auch an getrocknetem Pulver ausgeführt werden.

a) Ausführung an frischem Fleisch. Ca. 5 g Fleisch werden genau abgewogen, in einen langhalsigen Kolben gebracht (die anhängenden Reste mit Salpetersäure nachgespült), mit Salpetersäure von ca. 1,48 spec. Gew. übergossen und hiermit so lange im Wasserbad erhitzt, bis die Entwicklung roter Dämpfe vollständig aufgehört hat. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, bringt sie in eine Porzellanschale (ist die Quantität des Fettes sehr gross, so muss man nach völligem Erkalten filtrieren und nachwaschen), verdunstet sie im Wasserbad, löst den Rückstand in 5 bis 6 g absolut schwefelsäurefreiem trockenem Natriumcarbonat und Wasser, bringt in eine Platinschale, setzt noch 3 g Kalisalpeter hinzu, verdunstet und erhitzt langsam zum Schmelzen. Die völlig weisse Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter mit Salzsäure erhitzt, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, dann in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne gedampft,

dann noch zweimal mit Salzsäure abgedampft, in Wasser gelöst (ist die Lösung nicht klar — Kieselsäure —, so muss man sie filtrieren und nachwaschen), die Lösung wird heiss mit Chlorbaryum gefällt, nach 24 Stunden filtriert u. s. w. 233 T. $BaSO_4$ = 32 T. Schwefel, vgl. die Schwefelbestimmung im Harn S. 273.

b) An trocknem Fleischpulver wird die Bestimmung unter Verwendung von ca. 1,5 g und 30 g Salpetermischung ausgeführt, im Uebrigen wie bei der Schwefelbestimmung im Harn verfahren.

V.

Analyse der Milch.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. — Man lässt 5 oder 10 ccm Milch in ein gewogenes Schälchen, am besten Platinschälchen, einfliessen, verdampft auf dem Wasserbad, trocknet bis zur Gewichtsconstanz bei 105° und wägt.

Handelt es sich um möglichst grosse Genauigkeit, so muss man die Milch nicht abmessen, sondern abwägen und andererseits den Trockenrückstand bei der Wägung von der Luft abschliessen, damit er nicht während der Wägung Wasser anzieht. Dieses gilt für alle ähnlichen Bestimmungen. Man erreicht beides dadurch, dass man zu den Bestimmungen einen Platintiegel nimmt, welcher in einem grösseren Wiegegläschen Platz findet. Man lässt in den Tiegel 5—10 ccm Milch einfliessen und bestimmt die Quantität der Milch durch Wägung unter Schliessung des Gläschens.

2. Bestimmung des Aschengehaltes. Der Trockenrückstand wird vorsichtig verkohlt, dann stärker erhitzt, jedoch nicht heftig geglüht, bis die Kohle vollständig verbrannt ist. Gelingt die Veraschung auf diesem Wege nicht vollständig, so zieht man den halbveraschten Rückstand unter vorsichtigem Erwärmen mit Wasser aus, filtriert durch ein aschefreies Filter usw., wie es bei „Darmentleerungen“ und „Fleisch“ angegeben ist.

3. Bestimmung des Fettes. a) Man lässt 5 bis 10 ccm Milch auf Kaolin oder gebrannten Gyps oder Sand auftropfen, welcher sich in der Papierpatrone des Soxhlet-schen Extractionsapparates befindet (diese selbst setzt man, falls nicht eine geschlossene Schleicher und Schüll-sche Extractionshülse zur Verfügung steht, zweckmässig in einen unten geschlossenen Cylinder ein, der durchweg aus durchlochtem Blech gearbeitet ist), trocknet durch längeres Erhitzen bei 100° und extrahiert 3 Stunden lang am Soxhlet'schen Apparat mit möglichst wasserfreiem Aether.

Man kann auch die Bestimmung des Trockenrückstandes mit der Fettbestimmung vereinigen. Zu dem Zweck trocknet man die den Kaolin und die Milch enthaltende Hülse bis zur Gewichtsconstanz. Bestimmt man den Gewichtsverlust, den sie durch Extraction mit Aether erfährt, so muss diese Zahl mit dem Gewicht des Fettes übereinstimmen. Es kommt indessen nicht selten vor, dass Spuren von Kaolin resp. Gyps etc. mechanisch in den Aetherauszug übergehen.[1] In diesem Fall muss der Aetherauszug natürlich vor dem Verdampfen filtriert werden und dann kann das Gewicht des Fettes selbstverständlich nicht mit dem Gewichtsverlust der Hülse übereinstimmen.

b) 25 ccm Milch erwärmt man mit etwa ebensoviel Salzsäure von 1,12 spec. Gew. im Kolben einige Zeit im Wasserbad, lässt abkühlen, bringt das Gemisch unter Nachspülen mit warmem Wasser in einen Scheidetrichter, spült den Kolben mehrmals mit Aether aus, giesst diesen in den Scheidetrichter, bis das Volumen des Aethers dem der wässerigen Flüssigkeit gleichkommt; man schüttelt dann mit Aether aus, trennt den Aetherauszug ab, schüttelt noch 1—2 mal mit Aether. Die Aetherauszüge werden durch Schütteln mit Wasser von anhängender Salzsäure befreit, durch ein nicht angefeuchtetes Filter filtriert und etwas mit Aether nachgewaschen. Durch Verdunsten des Aethers erhält man das Fett, das meistens einer Reinigung durch nochmaliges Lösen in Aether oder Petroläther bedarf.

4. Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes nach Kjeldahl. — 10 ccm Milch werden in einem Kölbchen von hartem Glas mit 10 ccm concentrierter Schwefelsäure und 0,4 g gelbem Quecksilberoxyd anfangs schwach, dann stärker erhitzt, bis der Kolbeninhalt

---

1) Bei Anwendung einer Papierpatrone nach Schleicher und Schüll ist dieser Uebelstand weniger zu befürchten.

farblos oder schwach weingelb geworden ist. Man legt 20 ccm Viertelnormalsäure oder 25 ccm Fünftelsäure vor. Vergl. im Uebrigen die N-Bestimmung nach Kjeldahl im Kapitel „Harn“ und „Darmentleerungen“.

5. Getrennte Bestimmung von Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler. Man lässt 20 ccm Milch in 380 ccm Wasser fliessen, mischt gut durch, fügt vorsichtig verdünnte Essigsäure hinzu, bis flockige Ausscheidung erfolgt, leitet dann noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang Kohlensäure ein und lässt einige bis 12 Stunden zur Klärung stehen. Das fetthaltige Casein setzt sich als faseriger flokkiger Niederschlag zu Boden. Da dieses nicht immer gut gelingt, so ist es zweckmässig, von vornherein mehrere Proben anzusetzen. Man filtriert durch ein gewogenes Filter, bringt den Niederschlag mit Anteilen des Filtrates vollends auf das Filter, wäscht mit Wasser nach. Das Filtrat enthält Albumin, Zucker und etwas gelöstes Casein.

Der feuchte Niederschlag wird mehrmals zuerst mit 90 proc., dann mit absolutem Alkohol gewaschen, dann mit Aether extrahiert (event. im Soxhlet'schen Apparat), bei 115° getrocknet und gewogen, nach dem Wägen verascht; die Veraschung erfolgt schwierig, zur Beförderung kann man eine gewogene Quantität Eisenoxyd hinzusetzen. Statt dessen kann man auch den Stickstoff im Niederschlag nach Kjeldahl bestimmen und das Casein berechnen (N 6,37). Man erspart sich so die Veraschung, auch die Aetherextration kann fortfallen, wenn man das Fett nicht bestimmen will.

Leichter in der Ausführung und ebenso genau ist das Verfahren von Schlossmann[1]):

10 ccm Milch werden mit 30—50 ccm Wasser verdünnt auf dem Wasserbad bis auf 40° erwärmt, 1 ccm concentrierte Kalialaunlösung hinzugefügt. Man wartet unter Umrühren ab, ob eine gute flockige Coagulation und Absetzen der Coagula erfolgt. Ist das nicht der Fall, so setzt man noch $^1/_2$ ccm Alaunlösung hinzu und so fort. Die Temperatur muss dabei fortdauernd 40° betragen. Man filtriert, wäscht aus, bestimmt den N-Gehalt nach Kjeldahl unter Vorlage von 25 ccm $^1/_5$ Normalsäure (man kann auch zuerst den Fettgehalt bestimmen). Dieser mit 6,37 multipliziert ergibt den Caseingehalt.

Filtrat + Waschwasser versetzt man mit 10 ccm Almén'scher Lösung, filtriert den Niederschlag ab, wäscht aus, bestimmt den N-Gehalt nach Kjeldahl. Dieser mit 6,34 multipliziert ergibt das Albumin (+ Globulin).

Das Albumin erhält man auch aus Filtrat + Waschwasser vom Casein durch Erhitzen zum Sieden in einer Porzellanschale, ev. unter

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 22, S. 221 (1897).

Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg
100	71,6	**135**	97,6	**170**	123,9	**205**	150.7
101	72.4	**136**	98,3	**171**	124,7	**206**	151.5
102	73,1	**137**	99,1	**172**	125,5	**207**	152,2
103	73,8	**138**	99,8	**173**	126,2	**208**	153,0
104	74.6	**139**	100,6	**174**	127,0	**209**	153,7
105	75,3	**140**	101.3	**175**	127.8	**210**	154,5
106	76,1	**141**	102,0	**176**	128,5	**211**	155,2
107	76.8	**142**	102,8	**177**	129.3	**212**	156,0
108	77,6	**143**	103,5	**178**	130,1	**213**	156,7
109	78.3	**144**	104.3	**179**	130,8	**214**	157,5
110	79,0	**145**	105,1	**180**	131.6	**215**	158,2
111	79.8	**146**	105,8	**181**	132,4	**216**	159,0
112	80,5	**147**	106,6	**182**	133,1	**217**	159.7
113	81,3	**148**	107,3	**183**	133,9	**218**	160.4
114	82,0	**149**	108,1	**184**	134,7	**219**	161,2
115	82,7	**150**	108,8	**185**	135,4	**220**	161,9
116	83,5	**151**	109,6	**186**	136,2	**221**	162.7
117	84,2	**152**	110,3	**187**	137,0	**222**	163,4
118	85,0	**153**	111,1	**188**	137,7	**223**	164,2
119	85,7	**154**	111,9	**189**	138,5	**224**	164.9
120	86,4	**155**	112,6	**190**	139,3	**225**	165,7
121	87,2	**156**	113,4	**191**	140,0	**226**	166.4
122	87.9	**157**	114,1	**192**	140,8	**227**	167,2
123	88,7	**158**	114,9	**193**	141.6	**228**	167,9
124	89,4	**159**	115.6	**194**	142.3	**229**	168,6
125	90,1	**160**	116,4	**195**	143,1	**230**	179,4
126	90,9	**161**	117.1	**196**	143,9	**231**	170,1
127	91,6	**162**	117,9	**197**	144.6	**232**	170,9
128	92,4	**163**	118,6	**198**	145,4	**233**	171,6
129	93,1	**164**	119,4	**199**	146,2	**234**	172,4
130	93,8	**165**	120,2	**200**	146,9	**235**	173,1
131	94,6	**166**	120,9	**201**	147,7	**236**	173,9
132	95,3	**167**	121,7	**202**	148.5	**237**	174,6
133	96,1	**168**	122,4	**203**	149,2	**238**	175,4
134	96,9	**169**	123,2	**204**	150,0	**239**	176,2

Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, Sammeln auf einem gewogenen Filter u. s. w.

Weyl und Frentzel[1]) empfehlen zur Caseinbestimmung 20 ccm Milch mit 60 ccm Wasser zu mischen und die Ausfällung des Caseins durch Zusatz von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1 p. m. SO_4H_2 (1 ccm Schwefelsäure auf 1 l verdünnt) zu bewirken.

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. IX., S. 246.

Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg
240	176,9	**275**	204,3	**310**	232,2	**345**	259,8
241	177,7	**276**	205,1	**311**	232,9	**346**	260,6
242	178,5	**277**	205,9	**312**	233,7	**347**	261,4
243	179,3	**278**	206,7	**313**	234,5	**348**	262,3
244	180,1	**279**	207,5	**314**	235,3	**349**	263,1
245	180,8	**280**	208,3	**315**	236,1	**350**	263,9
246	181,6	**281**	209,1	**316**	236,8	**351**	264,7
247	182,4	**282**	209,9	**317**	237,6	**352**	265,5
248	183,2	**283**	210,7	**318**	238,4	**353**	266,3
249	184,0	**284**	211,5	**319**	239,2	**354**	267,2
250	184,8	**285**	212,3	**320**	240,0	**355**	268,0
251	185,5	**286**	213,1	**321**	240,7	**356**	268,8
252	186,3	**287**	213,9	**322**	241,5	**357**	269,6
253	187,1	**288**	214,7	**323**	242,3	**358**	270,4
254	187,9	**289**	215,5	**324**	243,1	**359**	271,2
255	188,7	**290**	216,3	**325**	243,9	**360**	272,1
256	189,4	**291**	217,1	**326**	244,6	**361**	272,9
257	190,2	**292**	217,9	**327**	245,4	**362**	273,7
258	191,0	**293**	218,7	**328**	246,2	**363**	274,5
259	191,8	**294**	219,5	**329**	247,0	**364**	275,3
260	192,5	**295**	220,3	**330**	247,7	**365**	276,2
261	193,3	**296**	221,1	**331**	248,5	**366**	277,1
262	194,1	**297**	221,9	**332**	249,2	**367**	277,9
263	194,9	**298**	222,7	**333**	250,0	**368**	278,8
264	195,7	**299**	223,5	**334**	250,8	**369**	279,6
265	196,4	**300**	224,4	**335**	251,6	**370**	280,5
266	197,2	**301**	225,2	**336**	252,5	**371**	281,4
267	198,0	**302**	225,9	**337**	253,3	**372**	282,2
268	198,8	**303**	226,7	**338**	254,1	**373**	283,1
269	199,5	**304**	227,5	**339**	254,9	**374**	283,9
270	200,3	**305**	228,3	**340**	255,7	**375**	284,8
271	201,1	**306**	229,1	**341**	256,5	**376**	285,7
272	201,9	**307**	229,8	**342**	257,4	**377**	286,5
273	202,7	**308**	230,6	**343**	258,2	**378**	287,4
274	203,5	**309**	231,4	**344**	259,0	**379**	288,2

Das Casein wird nach einigen Stunden filtrierbar, das Einleiten von CO_2 ist überflüssig.

6. Bestimmung des Gesamteiweisses nach Ritthausen und J. Munk[1]). 10 ccm Frauen- oder Kuhmilch

1) Vergl. Ritthausen, Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 15, S. 329. — Emil Pfeiffer, Analyse der Milch. Wiesbaden (1887). — J. Munk, Virchow's Arch. Bd. 134, S. 501 (1893).

werden in einem 250 ccm fassenden Becherglase mit Wasser auf 100 ccm verdünnt (bei Frauenmilch genügt schon Verdünnung auf 60 ccm) erhitzt, zuerst 1—2 ccm Alaunlösung, dann, wenn die Flüssigkeit eben in's Sieden gerät, 2 bezw. 5 ccm aufgeschwemmter Kupferhydroxyd-Brei hinzugefügt und einige Minuten im Sieden erhalten. Der zumeist feinflockige Niederschlag, welcher sich, sobald die Mischung beim Erhitzen geronnen ist, schnell absetzt, wird noch warm abfiltriert, auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und samt Filter noch feucht nach Kjeldahl behandelt.

Das Kupferhydroxyd wird nach Stutzer folgendermassen dargestellt: 100 g krystallisiertes Kupfersulfat in 5 Liter Wasser gelöst und mit 2,5 g Glycerin versetzt, Zusatz von verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert, das Kupferhydroxyd abfiltriert, durch Anreiben mit Wasser, welches im Liter 5 g Glycerin enthält, aufgeschlemmt. Durch wiederholtes Decantieren und Filtrieren entfernt man die letzten Spuren von Alkali. Der Filterrückstand wird mit Wasser, welches 10 pCt. Glycerin enthält, verrieben und zu einer solchen Verdünnung gebracht, dass derselbe eine gleichmässige, mit der Pipette aufsaugbare Masse bildet. Diese wird in gut verschlossener Flasche und im Dunkeln aufbewahrt. Den Gehalt der breiigen Masse bestimmt man durch Eindunsten eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes.

Es empfiehlt sich, nur kleinere Quantitäten auf einmal darzustellen, also etwa von 20 g Kupfersulfat auszugehen.

7. Bestimmung des Milchzuckers. — Filtrat und Waschwasser vom Albumin (siehe die Bestimmung von Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler) werden auf ein rundes Volumen gebracht (bei Verwendung von 20 ccm Milch zweckmässig auf 140 oder 160 ccm), eine Bürette mit dieser Lösung gefüllt und 20 ccm Fehlingscher Lösung + 80 ccm Wasser damit titriert (siehe das Kapitel „Harn“), 20 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen 0,134 Milchzucker.

Statt zu titrieren, kann man auch zu 40 ccm Fehlingscher Lösung + 80 ccm Wasser, die zum Sieden erhitzt werden, 30 ccm der obigen Flüssigkeit hinzufügen, 6 bis 7 Minuten zum Sieden erhalten und das ausgeschiedene Kupferoxydul auf einem gewogenen Filter sammeln und als solches wägen oder in Schwefelkupfer (Kupfersulfür)

oder metallisches Kupfer überführen und dieses wägen. Man kann auch Casein und Albumin durch eine Operation entfernen. Nach Soxhlet mischt man 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Essigsäure, kocht auf, bringt nach dem Erkalten auf 500 ccm, filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter. Von Filtrat 100 ccm = 5 ccm Milch mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 6 Minuten lang gekocht u. s. w.

Da das Reductionsvermögen des Milchzuckers für Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach Soxhlet kein constantes ist, sondern nach der Concentration des Milchzuckers wechselt, so kann für die Berechnung nur eine empirische Tabelle dienen, die von Soxhlet festgestellt ist s. S. 186.

8. Bestimmung des Gesamt-Phosphors. — 10 ccm Milch werden in der Platinschale auf 30 g Salpetermischung aufgetropft, eingedampft und zum Schmelzen erhitzt[1]), im Uebrigen unter Verwendung von 30—35 ccm Salpetersäure wie bei „Darmentleerungen" (S. 278) verfahren. Statt dessen kann man auch die Oxydation nach dem älteren oder neueren A. Neumann'schen Verfahren ausführen (s. S. 279).

9. Bestimmung des Gesamt-Schwefels. — 10 ccm Milch mit 30 g Salpetermischung eingedampft und geschmolzen, im Uebrigen wie beim Harn verfahren. Statt dessen kann man auch mit Natriumsuperoxyd oxydieren.

VI.

Analyse von Weissbrot, Brot etc.

Handelt es sich um Weissbrot, so zerschneidet man am besten ein ganzes gewogenes Brötchen über einem Bogen Papier in etwa centimeterdicke Scheiben, schüttet ohne Verlust in eine gewogene Abdampfschale, wägt zur Controlle noch einmal, erhitzt auf dem Wasserbad oder im

1) Bei recht vorsichtigem Verfahren kann man die Salpetermischung direct nach dem Auftropfen der Milch zum Schmelzen erhitzen.

Trockenschrank, bis die Stücke pulverisierbar erscheinen, lässt erkalten, wägt, zerreibt und bringt das Pulver in ein gut schliessendes Glasstöpselglas. Dieses Material bildet den Ausgangspunkt. Lässt das zu grosse Volumen des Einzelgebäckes dieses Verfahren nicht zu, so sucht man eine Mischung von Rinde und Krume herzustellen, welche dem im Brod bestehenden Verhältnis von Rinde und Krume möglichst entspricht und verfährt dann ebenso.

Zur Wasser- und Aschen-Bestimmung nimmt man 2—3 g des Pulvers, zur N-Bestimmung ca. 1,5—1,8 g unter Vorlegung von 20—25 ccm Viertelnormalsäure (die Erhitzung muss anfangs sehr vorsichtig ausgeführt werden); zur Fettbestimmung extrahiert man ca. 4 g im Soxhlet oder besser, man zerkocht eine gleiche Quantität in 75 bis 100 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) und schüttelt mit Aether aus; der erhaltene getrocknete Rückstand ist zur Reinigung nochmals in Petroläther zu lösen. Zur Kohlehydratbestimmung erhitzt man 2—3 g (alles natürlich genau gewogen) nach Märker mit Milchsäurelösung u. s. w. (vergl. die Kohlehydratbestimmung der Darmentleerungen S. 254). Wenn man die Zuckerbestimmung gewichtsanalytisch ausführen will, so nehme man 50 ccm Fehling'sche Lösung, 100 Wasser und 25 ccm der schliesslich aus dem Brot erhaltenen Lösung. Im Uebrigen gehen die Einzelheiten der Methoden aus den früheren Kapiteln hervor.

Nach L. v. Liebermann[1]) gibt dieses Verfahren indessen zu niedrige Resultate wegen Zerstörung von Zucker bei dem langdauernden Erhitzen. Er empfiehlt statt dessen folgendes Verfahren. Etwa 10 g Substanz werden in einem 250—300 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm 2 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunden auf dem Sandbad gekocht. Hierauf wird mit Natronlauge fast neutralisiert, die Flüssigkeit in einen Literkolben filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen. Man verdünnt auf 1 l und nimmt hiervon 20 ccm zur Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung. Man hat nach L. v. Liebermann nicht zu befürchten, dass 2 procentige Salzsäure Cellulose verzuckert, diese bleibt vielmehr unangegriffen. Statt zu filtrieren und nachzuwaschen wird man ohne Schaden die Flüssigkeit samt dem Niederschlag auf 1 l verdünnen und dann durch ein trockenes Filter filtrieren können.

1) Maly's Jahrb. f. 1886. S. 55.

Zur Bestimmung des Kupferoxyduls benutzt Liebermann ein eigenartiges Verfahren. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltriert, gewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung in einer gewogenen Platinschale mit einem Stückchen Zink reduciert. Die Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Kupfer abgegossen, dieses selbst einigemal mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zur Phosphorbestimmung schmilzt man 1,5—1,8 g mit 30 g Salpetermischung (30—35 ccm Salpetersäure sind weiterhin erforderlich).

Ueber Cellulosebestimmung s. Simon und Lohrisch, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 42, S. 55.

VII.

Analyse des Blutes.

Hat das Blut gestanden, so muss man es gut durchschütteln. um vor Fehlern gesichert zu sein, die durch Senkung der Blutkörperchen entstehen können. Kleine Quantitäten Blut lassen sich nicht gut abmessen, ohne die Pipette nachzuspülen, was bei wässrigen Lösungen nicht zulässig ist und auch beim Blut einen kleinen Fehler bedingt. Man kann statt dessen die erforderlichen Quantitäten abwägen, muss dann aber die Resultate auf 1 kg Blut beziehen (statt auf 1 l). Ganz zweckmässig ist es auch, das Blut vorher zu verdünnen. Man lässt 25 ccm Blut in ein 100 ccm-Kölbchen fliessen, spült die Pipette nach und füllt auf 100 ccm auf, schüttelt gut durch und entnimmt die Proben nach jedesmaligem Durchschütteln.

1. Zur Wasser- und Aschebestimmung genügen 5 ccm Blut oder 10—20 ccm des verdünnten Blutes.

2. Zur N-Bestimmung 5 ccm Blut mit 10—15 ccm Schwefelsäure und 0,4 HgO erhitzt (15 ccm Normalsäure vorgelegt) oder 10 ccm verdünntes Blut (10 ccm Normalsäure vorgelegt), mit Viertellauge oder Fünftellauge zurücktitriert.

3. Zur P-Bestimmung 5 ccm Blut oder 20 ccm verdünntes Blut mit 30 g Salpetermischung verbrannt (30—35 ccm Salpetersäure) oder nach A. Neumann oxydiert, S. 279.

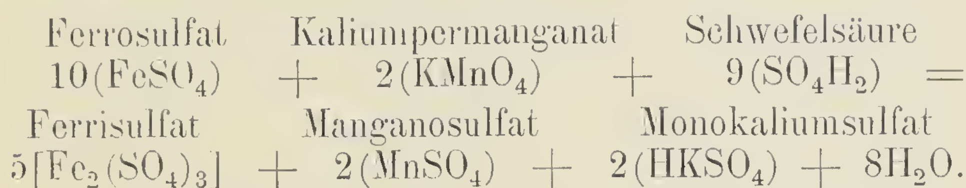
4. Zur S-Bestimmung gleichfalls in denselben Mengenverhältnissen mit Salpetermischung verbrannt oder zuerst wie beim Fleisch mit Salpetersäure oxydiert.

Will man statt dessen mit Natriumsuperoxyd oxydieren, so nehme man nicht mehr wie 10 ccm verdünntes Blut.

5. Zur Fettbestimmung 20—25 ccm Blut oder annähernd dieselbe Quantität abgewogen (man kommt auch mit weniger aus) in das fünffache Volumen Alkohol absolut. gegossen, welcher sich in einem breithalsigen Glasstöpselglas befindet (auf das Nachspülen der Pipette muss man hierbei verzichten, man spannt sie zweckmässig in einen Halter und lässt längere Zeit stehen, wobei sich das Blut allmälig sammelt, bläst dann ab; hat man abgewogen [in einem grösseren Wägegläschen], so spült man mit Alkohol nach), wiederholt durchgeschüttelt: am nächsten Tage durch ein trockenes Filter filtriert, einmal mit Alkohol absolut. nachgewaschen, das Filter trocknen gelassen. Alkoholauszug verdunstet, mit Aether aufgenommen, der Aetherauszug in den Soxhlet-Kolben, Filter mit Inhalt in die Patrone gebracht (oder auch das Coagulum allein, wenn es sich ohne Verlust vom Filter nehmen lässt) usw.

6. Eisenbestimmung. — Zwischen 15 und 20 g (oder ccm) Blut werden in einer Platinschale oder Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und vorsichtig verkohlt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Die Kohle wird mit verdünnter eisenfreier Salzsäure erwärmt, durch ein eisenfreies Filter filtriert, mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, ebenso die Schale, dann das Filter in die Schale gebracht und bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle verascht. Man giesst nun die salzsaure Lösung in die Schale, setzt etwa 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft völlig im Wasserbad ein, erhitzt und glüht. Den Glührückstand übergiesst man mit einem Gemisch von 3 Vol. concentrierter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, erwärmt bis zur Lösung und verdünnt bis auf 50—100 ccm. Zur Bestimmung des Eisens in dieser Lösung wählt man zweck-

mässig die Reaction des Kaliumpermanganat auf eine freie Schwefelsäure enthaltende Ferrosulfatlösung. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:



Ferrosulfat + Kaliumpermanganat + Schwefelsäure =

$$10(FeSO_4) + 2(KMnO_4) + 9(SO_4H_2) =$$

Ferrisulfat + Manganosulfat + Monokaliumsulfat

$$5[Fe_2(SO_4)_3] + 2(MnSO_4) + 2(HKSO_4) + 8H_2O.$$

In der erhaltenen Lösung ist aber das Eisen als Oxyd vorhanden. Will man dasselbe durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmen, so muss man es vorher in Oxydul überführen. Dieses geschieht am einfachsten durch etwas *metallisches Zink* (abgewogene Quantität, ca. 1 g) unter Einleiten von Kohlensäure, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist und das Zink sich ganz gelöst hat (eventl. muss man noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzusetzen). Man lässt den Kolben im Kohlensäurestrom *völlig* erkalten und titriert mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, deren Wirkungswert genau bekannt ist. Zur Herstellung dieser Lösung wägt man 0,32 g reines Kaliumpermanganat genau ab, löst in Wasser und verdünnt zum Vol. von 1 l.

Die Prüfung der Lösung geschieht entweder durch Oxalsäure oder durch Eisenammonsulfat.

Titerstellung mit Oxalsäure. Man wägt 0,63 g vollkommen reiner, kalkfreier, nicht verwitterter Oxalsäure genau ab, löst in Wasser, verdünnt auf 1 l.

25 ccm dieser Lösung versetzt man mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure, erhitzt im Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden und lässt die Permanganatlösung aus der Burette einfliessen, bis dieselbe beim Umschütteln nicht mehr ganz verschwindet. Die erste bleibende schwache rötliche Färbung bezeichnet den Endpunkt der Reaction; man erkennt dieselbe am besten, wenn man den Kolben auf ein Blatt weisses Papier stellt. Verbraucht man hierzu genau 25 ccm, so ist der Titer richtig und jeder ccm der Permanganatlösung entspricht 0,56 mg Eisen. Findet eine so genaue Uebereinstimmung nicht statt, so tut man gut, den Titer nicht zu ändern, sondern die Abweichung in Rechnung zu ziehen. Hat man z. B. statt 25 ccm 25,6 ccm gebraucht, so ist die Lösung zu dünn und 1 ccm entspricht nicht 0,56 mg Eisen, sondern $\frac{0,56 . 25}{25,6} = 0,547$ mg.

Titerstellung durch Ferroammoniumsulfat. Man wägt 3,92 reines und trockenes Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammon) $FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ (die Krystalle dürfen nirgends gelblich aussehen) genau ab, löst in vorher ausgekochtem Wasser und verdünnt die Lösung mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser auf 1 l. Die Titrierung erfolgt wie bei der Oxalsäure, jedoch bei Zimmertemperatur.

Titrierung der aus dem Blut erhaltenen Lösung. Die Titrierung erfolgt mit der Kaliumpermanganatlösung genau in der bei der Titerstellung durch Eisenammoniumsulfat angegebenen Weise. Da jedoch das Zink Spuren von Eisen enthält, so macht man einen Gegenversuch mit Zink allein. Dieses Vorgehen trägt gleichzeitig der etwaigen reducierenden Wirkung des im Zink etwa vorhandenen Kohlenstoffs Rechnung[1]). Der Gehalt des Oxyhämoglobins an Eisen (metallischem) beträgt 0,42 pCt. Man erhält also das Hämoglobin aus dem gefundenen Eisen durch Multiplication mit $\frac{100}{0,42} = 238$ (abgerundet).

Vereinfachung der Herstellung der Asche. Die oben angegebene Methode der Veraschung lässt sich nach einer gewissen Richtung hin vereinfachen, indem man die Kohle nicht mit Salzsäure auszieht, sondern mit Wasser. Man braucht dann den wässerigen Auszug nicht zu berücksichtigen, da in ihn kein Eisen übergeht[2]) und kann die zurückbleibende Asche direct mit Schwefelsäure von der angegebenen Concentration aufnehmen. Die Veraschung erfolgt etwas schwieriger.

Die Herstellung der Asche kann auch dadurch bequemer gemacht werden, dass man das Blut nicht direct eindampft und verkohlt, sondern es zuerst nach Kjedahl behandelt. 15—20 ccm Blut, 20—30 ccm Schwefelsäure, etwas Quecksilberoxyd oder Quecksilberchloridlösung. Eventuell wird noch etwas heisse Schwefelsäure nachgegossen, bis die Lösung klar geworden ist. Dieselbe wird nach dem Erkalten in eine Platinschale übertragen, mit Wasser nachgespült, die überschüssige Schwefelsäure auf dem Sandbad

---

1) Zur Vermeidung dieses Einflusses wird auch empfohlen, die erhaltene Lösung genau auf 100 ccm zu verdünnen, absetzen zu lassen und dann mit der Pipette 50 ccm zur Bestimmung zu entnehmen.

2) Dieses könnte indessen doch der Fall sein, wenn der Auszug stark gefärbt ist.

abgeraucht, dann vollens verascht. Obwohl das Verfahren scheinbar vielleicht umständlicher ist, erweist es sich doch als bequemer. Die Methode der vorgängigen Erhitzung mit Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben lässt sich auch für die quantitative Bestimmung mancher anderen Aschenbestandteile sowie für den Nachweis metallischer Gifte vorteilhaft verwenden.

Noch besser gelingt die Zerstörung der organischen Substanz nach dem Verfahren von A. Neumann.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens. — Handelt es sich nicht um grössere Reihen, sondern nur um vereinzelte Bestimmungen, so ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens als Ferriphosphat $FePO_4$ bequemer. Zu dem Zweck versetzt man die aus der Asche erhaltene, sämtliches Eisen als Oxyd enthaltende, Lösung mit einigen ccm Natriumphosphatlösung, alkalisiert mit Ammoniak und säuert mit Essigsäure an. Den entstandenen Niederschlag von Ferriphosphat sammelt man auf einem aschefreien Filter, wäscht aus, trocknet, glüht (im Porzellantiegel) und wägt. 100 T. entsprechen 52,98 T. Fe_2O_3 oder 37,09 T. Fe.

Da es bei diesem Verfahren irrelevant ist, ob die Lösung noch Spuren von organischer Substanz enthält, so kann man sich das Verdampfen der verdünnten Schwefelsäure, Glühen und nochmaliges Aufnehmen mit Schwefelsäure (siehe oben) ersparen. (Auch bei der Titrierung mit Kaliumpermanganat ist dieser Umweg oft nicht erforderlich.) Nicht selten ist auch das gesamte Eisen so vollständig in der salzsauren Lösung (namentlich bei der in ganz analoger Weise auszuführenden Bestimmung des Eisens in den Organen), dass es genügt, die zurückbleibende Asche mit ein wenig Salzsäure zu behandeln, die verdünnte Lösung zu filtrieren und dem ersten salzsauren Auszug hinzuzufügen, dann das Eisen direct aus der salzsauren Lösung auszufällen nachdem man sie vorher mit Salpetersäure erhitzt hat, um etwa vorhandenes Ferrochlorid in Ferrichlorid überzuführen. Mit Kaliumpermanganat titrieren lassen sich salzsaure Lösungen jedoch nicht.

VIII.

Analyse des Magensaftes.

1. Bestimmung der Gesamtacidität. — Man titriert 10 ccm des Magensaftes mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Als „Acidität" bezeichnet man in der Regel die Anzahl der ccm $^1/_{10}$ Normalnatron, welche 100 ccm Magensaft erfordern.

2. Bestimmung der freien Salzsäure durch Titrieren. — Man titriert 10 ccm unter Zusatz einiger Tropfen einer 0,5 proc. alkoholischen Lösung von Dimethylaminoazobenzol. Bleibende Gelbfärbung bezeichnet den Endpunkt der Reaction. Man rechnet auf freie Salzsäure für 100 ccm Magensaft um. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatron entspricht 0,00365 Salzsäure. Annähernd erhält man die sog. gebundene Salzsäure, wenn man den Wert für die freie Salzsäure von der auf Salzsäure umgerechneten Gesamtacidität abzieht. Der Wert ist nur annähernd, weil sich an der Acidität auch primäre Phosphate beteiligen können.

3. Bestimmung der Salzsäure nach Sjöqvist. — 25 ccm der Salzsäurelösung A (siehe den qualitativen Teil S. 108), ebensoviel der Milchsäurelösung werden in einem trockenen Bechergläschen gemischt, davon 10 ccm mit der Pipette abgemessen, in ein Abdampfschälchen gebracht, dazu einige Tropfen Albumoselösung und eine Messerspitze absolut reines Baryumcarbonat[1]), die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt, dabei mit einem dünnen Glasstäbchen gut durchgerührt, dann dieses abgespritzt, die Mischung zur Trockne gedampft. Sie besteht jetzt aus Chlorbaryum, Baryumlactat, überschüssigem Baryumcarbonat, Albumose und den etwa vorhandenen, in Magenflüssigkeit nie fehlenden Salzen. Man erhitzt nun auf freier Flamme, glüht gelinde, bis die Kohle zum grossen Teil ver-

1) Enthält das Baryumcarbonat kohlensaures Alkali, was sehr häufig der Fall ist, so wird die Salzsäure zu niedrig gefunden.

ascht ist (vollständige Veraschung ist überflüssig). Dabei verbrennt bezw. verkohlt die organische Substanz, das Baryumlactat geht in Baryumcarbonat über, während das Chlorbaryum unverändert bleibt. Man lässt das Schälchen erkalten, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus und filtriert durch ein kleines Filter von dünnem Papier (z. B. Schleicher und Schüll No. 590) von höchstens 9 cm Durchmesser: es geht nur Chlorbaryum nebst den etwa vorhandenen Salzen in Lösung, während der kohlensaure Baryt als unlöslich zurückbleibt. Man wäscht das Schälchen mit heissem Wasser nach, filtriert durch das vorher gebrauchte Filter und wäscht so lange, bis man annehmen kann, dass das Chlorbaryum aus dem Filter völlig herausgewaschen ist. Bei geschicktem Arbeiten ist dieses zu erreichen, ohne dass das Volumen von Filtrat + Waschwasser mehr als 50—60 ccm beträgt: man kann aber auch etwas länger waschen und dann vorsichtig auf 50 ccm eindampfen. In jedem Fall fängt man das letzte Waschwasser, welches man nicht mehr zu benutzen gedenkt, für sich auf und prüft es mit Silbernitrat + Salpetersäure[1]). Filtrat und Waschwasser enthalten sämtliche Salzsäure der Magenflüssigkeit, gebunden an Baryum. Der Baryumgehalt ist somit ein directer Massstab für den Gehalt an Salzsäure.

Zur Bestimmung des Baryumgehaltes werden Filtrat und Waschwasser mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, in einem Bechergläschen auf dem Drahtnetz zum beginnenden Sieden erhitzt, dann mit ca. 4—5 ccm (gleichfalls vorher erhitzter) verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann auf dem Wasserbad weiter erhitzt, bis sich das Baryumsulfat klar abgesetzt hat, durch ein dichtes, aschefreies Filter von etwa 9 cm Durchmesser filtriert[2]), der Niederschlag vollständig auf das Filter gebracht — das Filtrat muss ganz klar sein, ist es das

1) Die ursprüngliche Vorschrift, dass man so lange nachwaschen solle, bis eine Probe des Waschwassers sich mit Schwefelsäure nicht mehr trübt, ist nicht einzuhalten, weil ein solcher Punkt in Folge der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Baryumcarbonats in Wasser überhaupt nicht zu erreichen ist; zu langes Waschen kann daher auch ein fehlerhaftes Plus herbeiführen.

2) Geeignete Filtrierpapiere sind die von Schleicher und Schüll No. 590 und „aschefreies Baryt-Filtrierpapier" No. 400 und 412 von Dreverhoff in Dresden.

nicht, so bringt man es aufs Neue auf das Filter — und so lange gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers sich mit Silbernitratlösung und auch Chlorbaryumlösung nicht mehr trübt. Dann giesst man das Filter nacheinander einmal voll Alkohol absolutus, einmal voll Aether, lässt den Aether verdunsten, bringt das Filter samt dem Baryumsulfat in einen gewogenen Tiegel (am besten Platintiegel), erhitzt anfangs gelinde, dann stärker bei halboffenem Tiegel, bis alle Kohle verbrannt ist, wägt nach dem Erkalten (vgl. S. 246). 1 Mol. Baryumsulfat $BaSO_4$ entspricht 2 Mol. Salzsäure HCl. 233 Gew.-T. entsprechen 73 Gew.-T. Salzsäure (HCl). Die ganze Bestimmung ist der Controlle wegen doppelt auszuführen.

Statt das Baryum als Sulfat zu fällen und zu wägen, kann man auch folgendermassen verfahren. Man versetzt die erhaltene wässerige Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, filtriert das ausgeschiedene Baryumcarbonat ab, wäscht aus, löst in verdünnter Salzsäure. Zweckmässig spritzt man das Baryumcarbonat zu dem Zweck in ein Bechergläschen, löst es in verdünnter Salzsäure und filtriert die salzsaure barythaltige Lösung durch das Filter, welches zum Sammeln des Baryumcarbonat gedient hatte, wäscht nach. Die Lösung wird auf dem Wasserbad völlig eingedampft, zur Entfernung von etwa noch anhängender Salzsäure mit einigen Cubikcentimetern Wasser übergossen und wiederum verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und unter Zusatz von nicht zu wenig Kaliumchromatlösung[1]) mit schwacher Silberlösung von bekanntem Gehalt titriert, etwa einer Lösung von 2,9075 g $AgNO_3$ zu 1 Liter gelöst, von welcher 1 ccm = 0,001 NaCl. Benutzt man die angegebene Silberlösung, so ergibt sich der Procentgehalt der Magenflüssigkeit an HCl, vorausgesetzt, dass man 10 ccm derselben angewendet hat, nach der Formel $x = \frac{n \times 3,65}{585}$, wobei n die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung bedeutet.

Auch die Bestimmung nach Sjöqvist ist nicht ganz einwandfrei: so erscheint z. B. etwa vorhandenes Chlorammonium als freie Salzsäure, ebenso selbstverständlich Methylaminchlorhydrat etc.

1) Der Zusatz darf nicht zu gering sein, weil sich das Kaliumchromat mit dem Chlorbaryum zu unlöslichem Baryumchromat und Chlorkalium umsetzt.

IX.

Anstellung quantitativer Verdauungsversuche.

Als Material kann für kürzere Versuchsreihen frisches Fibrin und geronnenes Hühnereiweiss dienen, bei längeren Versuchsreihen ist nur ein Material von constantem Wassergehalt brauchbar, z. B. mit Alkohol und Aether behandeltes, dann gepulvertes Fibrin, auscoaguliertas, mit Alkohol und Aether behandeltes Eieralbumin etc. In jedem Falle ist darauf zu achten, dass zu einer Gruppe von Versuchen stets ein und dasselbe Material benutzt wird. welches daher von vornherein in grösserer Menge dargestellt und sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden muss, da der Wassergehalt sich nicht ändern darf. Auch durch Chloroformzusatz conserviertes Blutserum ist anwendbar[1]). Das Chloroform muss vor der Anwendung durch einen Luftstrom ausgetrieben werden. Die Resultate sind nicht ganz gleichwertig, sondern abhängig von der Natur des Beobachtungsmaterials. In geringerem Grade störende Einflüsse treten bei Anwendung von frischem Fibrin oft nicht hervor, sondern nur bei Anwendung von trocknem Fibrin oder auscoaguliertem Eiweiss. — Ferner machen sich mitunter schwächer störende Einflüsse eher bemerkbar, wenn man Pepsinsalzsäure zur Verdauung anwendet, als wenn hierzu der Auszug von Magenschleimhaut dient. Endlich ist auch die Zeit der Digestion von Einfluss. Es ist, um störende Einflüsse zu erkennen, öfters nötig, die Zeit der Digestion bis auf 4 Stunden abzukürzen. Die Beantwortung der Frage, ob eine Substanz die Verdauung stört, ist also, streng genommen,

1) Flüssiges Hühnereiweiss darf nicht mehr angewendet werden, seitdem man seinen Gehalt an Ovomucoid kennen gelernt hat, welcher notwendig Fehler verursacht, wenn man dem Urteil über die Verdaulichkeit die Quantität des durch die Verdauung gelösten Anteils zu Grunde legt.

nicht im Allgemeinen zu geben, sondern sie gilt nur für die besonderen in dem Versuch eingehaltenen Versuchsbedingungen. Es gibt allerdings auch Substanzen, welche die Verdauung selbst dann stören, wenn die Bedingungen für die Verdauung die günstigsten sind, z. B. grössere Mengen von Zucker, Gummi oder Pflanzenschleim[1]). Bei Anwendung von Fibrin oder coaguliertem Eiweiss etc. kann man entweder das ungelöste Eiweiss bestimmen oder das gelöste oder beides; bei Anwendung von Eiweisslösung fällt die Bestimmung des ungelöst gebliebenen naturgemäss fort. Beschränkt man sich auf die Bestimmung des ungelöst gebliebenen Anteils, so wird das Neutralisationspräcipitat zu den Verdauungsproducten hinzugerechnet, was kaum gerechtfertigt ist. Vorzuziehen ist es jedenfalls, das ungelöste Eiweiss + dem fällbaren Eiweiss einerseits zu bestimmen, das peptonisierte (Albumose + Pepton) andererseits, oder auch die Quantität des in die Verdauung gegebenen Eiweisses zu bestimmen und die Quantität des peptonisierten in den Verdauungsmischungen[2]). Zweckmässig ersetzt man die sehr zeitraubende und auch nicht ganz genaue Bestimmung des Trockengehaltes durch die N-Bestimmung nach Kjeldahl. — Ein Beispiel für die Anstellung derartiger Versuche möge genügen.

Man versetzt Blutserum mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt gut durch und neutralisiert genau mit verdünnter Salzsäure.

In einer Reihe von Kolben oder Flaschen (mit Stöpsel) bringt man je 50 ccm Pepsinsalzsäure, einerseits reine, andererseits solche, welche den zu prüfenden Körper in abgewogener Quantität enthält, oder man setzt zu einer Anzahl Proben den zu prüfenden Körper hinzu und löst ihn durch Schütteln ohne Erwärmen. In jeden Kolben bringt man dann 20 ccm Eiweisslösung, schüttelt gut durch und digeriert unter wiederholtem Schütteln bei 40°. Um Zufälligkeiten auszuschliessen, muss jede Mischung in zweifacher Zahl angesetzt werden.

---

1) Mugdan, Berl. klin. Wochenschr. 1891. No. 32.

2) Bestimmt man gleichzeitig auch die Quantität des coagulierbaren Eiweisses (einschliesslich des ungelöst gebliebenen Restes) in den Verdauungsmischungen, so hat man eine Controlle für die Richtigkeit der Analyse: die Summe dieser Werte und der Albumosen muss der Quantität des angewendeten Eiweisses gleich sein.

Zur Bestimmung des N-Gehaltes der Eiweisslösung erhitzt man 20 ccm derselben mit 15 ccm concentrierter Schwefelsäure und Quecksilberoxyd. Auch diese Bestimmung ist doppelt auszuführen. Die Erhitzung muss anfangs mit grosser Vorsicht geschehen, sonst geht die Bestimmung leicht durch Schäumen verloren. Zweckmässig lässt man, wenn die Erhitzung etwa $1^1/_2$ Stunden gedauert hat und die Oxydation noch nicht beendet ist, erkalten, setzt noch 10—15 ccm Schwefelsäure hinzu, erhitzt aufs Neue. Nach Vollendung der Oxydation, die sogar ohne Zusatz von Kaliumpermanganat erreichbar ist, lässt man erkalten, verdünnt die Lösung, lässt wieder erkalten, bringt sie in einen Messkolben und füllt auf 100 ccm auf. 25 oder 50 ccm der gut durchgeschüttelten Lösung dienen zur Bestimmung des Ammoniak- resp. N-Gehaltes. Zum Auffangen des Ammoniaks reichen 20 resp. 40 ccm Viertelnormal-Schwefelsäure aus. Durch Multiplication des Stickstoffs mit 6,25 ergibt sich der Eiweissgehalt.

Nachdem die Digestion die gewünschte Anzahl von Stunden gedauert hat, neutralisiert man die Mischungen mit verdünnter Natronlauge (Halb- oder Viertelnormalnatron), erhitzt zum Sieden und fügt zur vollständigen Ausfällung alles fällbaren Eiweisses Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction und 5 ccm concentrierte Kochsalzlösung hinzu. Nunmehr lässt man erkalten, bringt die ganze Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Messkolben von 100 oder 200 ccm Inhalt, spült nach, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein nicht angefeuchtetes Filter und nimmt ein Viertel oder die Hälfte des Ganzen zur N-Bestimmung.

Der N-Gehalt der Pepsinsalzsäure ist so gering, dass er nicht berücksichtigt zu werden braucht, wohl aber ist das nötig, wenn man einen Auszug aus Magenschleimhaut benützt. Ebenso ist natürlich der etwaige N-Gehalt der geprüften Substanz in Rechnung zu stellen.

Nicht immer kann man so verfahren, vielmehr muss das Verfahren öfters modificiert werden. Ueber die Anstellung dieser Versuche vergl. Virchow's Arch., Bd. 120, S. 353; Bd. 122, S. 238; Bd. 127, S. 514; Berl. klin. Wochenschr. 1891, No. 32. — Virchow's Arch., Bd. 150, S. 260.

X.

Quantitative Bestimmung des Glycogens.

Pflüger gibt hierzu in seinem Werke das „Glycogen", 2. Aufl., 1905, S. 135[1]) folgendes abgekürztes Verfahren an, das hier wörtlich folgt:

1. 100 g frischer Organbrei in 100 ccm siedende Lauge von 60 proc. KOH eingetragen und zwei Stunden erhitzt.

2. Nach Abkühlung in Becherglas gegossen, 200 ccm sterilisiertes Wasser hinzugefügt, gemischt, mit 400 ccm Alkohol von 96 proc. Tr. gefällt, ohne dass also vorher irgendwie filtriert worden ist.

3. Nach Absitzen des Niederschlages Filtration durch ein schwedisches Filter von 15 cm Durchmesser. Waschung einmal mit einer Mischung von 1 Vol. Lauge von 15 proc. KOH + 2 Vol. Alkohol von 96 proc. Tr[2]), dann mit Alkohol von 66 proc. Tr.

4. Lösen des Niederschlages mit siedendem Wasser. Auskochen des Filters mit dem unlöslichen Rückstand.

5. Neutralisation der Lösung. Nur bei bedeutender Ausscheidung von Eiweiss nochmalige Filtration und Auskochen des unlöslichen Rückstandes. Diese zweite Filtration kann meistens vernachlässigt werden.

6. Zusatz von Salzsäure, um den Gehalt auf 2,2 pCt. zu bringen.

7. Nach Abkühlung Neutralisation, Filtration. Bestimmung des Zuckers im Halbschattenapparat. Die Zahl für den Zucker mit 0,927 multipliciert ergibt den zugehörigen Wert des Glycogens.

Hierzu sei Folgendes bemerkt:

ad 1. Die Herstellung der Lösung erfolgt im Kolben durch Versenken in ein siedendes Wasserbad.

1) Vergl. auch Pflüger's Arch., Bd. 103. S. 169 (1904).

2) Tr. = Tralles = Volumprocente.

ad 2. Es erscheint durchaus zulässig, nicht die ganze Lösung mit Alkohol zu fällen, sondern nur einen aliquoten abgemessenen Teil. In der ausführlichen Mitteilung l. c. S. 104 gibt Pflüger an, die Lösung von 100 g Organbrei (Fleischbrei) in 100 ccm Kalilauge auf 400 zu verdünnen, hiervon 100 ccm abzumessen und mit 100 ccm Alkohol zu fällen. Wozu das zugesetzte Wasser sterilisiert sein soll, ist nicht abzusehen.

ad 6. Ueber die Volumverhältnisse ist in der obigen Vorschrift nichts gesagt. In der ausführlichen Vorschrift l. c. ist die Herstellung des Volumens von 500 ccm nach Salzsäurezusatz vorgeschrieben. Es sind dann 25 ccm Salzsäure von 1,19 D (nach Neutralisation erforderlich). Die Inversion erfolgt durch 3stündiges Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbad (versenkt).

ad 7. Man kann den Zucker natürlich auch durch Reduction bestimmen. Hierzu sind l. c. S. 107 u. ff. genaue Vorschriften angegeben. Daselbst auch die Tabelle zur Berechnung des Zuckers aus dem Kupfer resp. Kupferoxydul. Vergl. übrigens auch die Arbeiten von Pflüger in seinem Arch., Bd. 76, S. 531 (1899), Bd. 69, S. 399 (1898), sowie die zusammenfassende Mitteilung von Bickel, Pflüger's Arch., Bd. 75, S. 248 (1899).

Ein relativ einfaches, auf Verdauung beruhendes Verfahren beschreibt Austin, Virchow's Arch., Bd. 150, S. 185 (1897), es liefert allerdings nur Annäherungswerte.

Anhang I: ***Reagentientabelle.***

Die im Text angegebenen Reagentien beziehen sich, wenn nichts Besonderes gesagt ist, stets auf Lösungen nachfolgender Concentration, resp. Substanzen, welche die folgenden Kriterien der Reinheit zeigen müssen.

Alkohol, muss farblos sein und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Almén'sche Lösung, 4 g Tannin, 8 ccm Essigsäure, 190 ccm 50 proc. Alkohol.

Aether, darf beim Verdunsten keinen sauer reagierenden oder riechenden Rückstand lassen.

Ammoniak, officineller Liquor Ammonii caustici von 0,96 D, ca. 10 pCt. NH_3 enthaltend.

Ammoniumcarbonat, 1 T.[1]) käufliches Ammoniumcarbonat, 1 T. Ammoniak, 4 T. Wasser: muss vor der Anwendung einige Tage stehen.

Alkalische Chlorbaryumlösung, 2 Volumina Barytwasser, 1 Volumen Chlorbaryumlösung.

Barytwasser, 1 T. krystallisierter Aetzbaryt in 15 T. Wasser unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten filtriert.

Baryumnitrat, 1 : 12[2]).

Baryumchlorid, 1 : 10.

Baryumcarbonat, durch Ammoniumcarbonat aus Chlorbaryumlösung ausgefällt, gut ausgewaschen.

Bleiacetat, 1 : 10.

Bleiessig, Bleisubacetatlösung, käuflich (Liquor Plumbi subacetici der Ph. g. IV).

Bromwasser, Wasser mit Ueberschuss von Brom geschüttelt durch Absetzenlassen geklärt.

Chlorammonium, 1 : 10.

Chlorcalcium, trockenes reines Chlorcalcium 1 : 10.

---

1) Unter „Teilen“ sind stets Gewichtsteile zu verstehen.

2) Als Lösungsmittel ist stets destilliertes Wasser gemeint: 1 : 12 bedeutet: 1 Gew.-T. Baryumnitrat in 12 Gew.-T. Wasser gelöst; letzteres ist natürlich abzumessen.

Chlornatrium, kaltgesättigte Lösung (Wasser längere Zeit mit Ueberschuss von gepulvertem reinem Chlornatrium geschüttelt), 100 ccm der Lösung enthalten 31,84 g Chlornatrium.

Chlorzinklösung, alkoholische; syrupdicke wässrige Lösung mit Alkohol bis zum specifischen Gewicht 1,20 verdünnt.

Cochenilletinctur, 5 g Cochenille mit 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abgegossen und filtriert. Die rückständige Cochenille kann noch mehrmals auf's Neue benutzt werden.

Curcumapapier, gegulverte Curcumawurzeln mit Alkohol digeriert. Fliesspapier in die Lösung getaucht, an der Luft getrocknet.

Essigsäure, 30 pCt. wasserfreie Essigsäure enthaltend. Acid. acetic. dilut. der Ph. g. IV.

Eisenchlorid, 3 : 100 oder 1 T. Liquor ferri sesquichlor. Ph. g. IV. 10 T. Wasser.

Ferrocyankalium, 1 : 10.

Jodlösung, 10 g Jod, 20 g Jodkalium auf 1 Liter Wasser.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kali K_2CrO_4, 1 : 20.

Kaliumnitrat, muss frei von Chloriden und Sulfaten sein.

Kalilauge, 1 Kalihydrat (Kali caustic. fus. puriss.), 2 Wasser.

Kupfersulfat, 1 : 10.

Lacmoid-Malachitgrünlösung, 150 ccm gesättigte alkoholische Lacmoidlösung, dazu 10—15 ccm 2 $^0/_0$ige alkoholische Lösung von Malachitgrün.

Magnesiumsulfat, kaltgesättigt.

Magnesiamischung, 1 T. krystallisiertes Magnesiumsulfat, 2 T. Chlorammonium, 4 T. Ammoniak, 8 T. Wasser, oder 110 g Chlormagnesium (chemisch rein), 140 g Chlorammonium, 700 ccm 8 $^0/_0$iges Ammoniak, 1300 Wasser (resp. 250 ccm Ammoniak von 0,91 D 1750 Wasser) einige Tage stehen lassen.

Methylorange, 0,25 : 500.

Millon's, Reagens, 1 T. Quecksilber mit 2 T. Salpetersäure von 1,4 D bis zur völligen Lösung des Quecksilbers gelind erwärmt. 1 Vol. der Lösung mit 2 Vol. Wasser versetzt.

Molybdänsaures Ammon in saurer Lösung. 50 g Molybdänsäure in 200 g 8—10 $^0/_0$igen Ammoniak gelöst, die Lösung in 750 g Salpetersäure von

1,2 D) gegossen, einige Tage an einem gelind warmen Ort stehen gelassen, abgegossen.

Natronlauge, Liquor Natri caust. Ph. g. IV von 1,17 D, 100 g enthalten ca. 15 g Natronhydrat.

Natriumcarbonat, entwässert und gesättigte Lösung, muss frei von Chloriden und Sulfaten sein.

Natriumkobaltnitritlösung: 5 g Kobaltnitrat, 90 g Wasser, 10 g Natriumnitrit, 10 ccm Essigsäure, nach 24stündigem Stehen wird filtriert. Färbt sich die Lösung allmälig rot, so setzt man aufs Neue etwas Natriumnitrit und Essigsäure hinzu.

Natriumphosphat Na_2HPO_4, 1 : 10.

Nessler'sches Reagens, 50 g Jodkalium in ebensoviel Wasser gelöst, dazu unter Erwärmen soviel Quecksilberchloridlösung, bis das Quecksilberjodid sich nicht mehr völlig löst; dazu 150 g Kalihydrat in 300 g Wasser gelöst, dann auf 1 l aufgefüllt, 5 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu, durch Absetzenlassen geklärt. Die Lösung muss möglichst mit Quecksilberjodid gesättigt sein, sonst ist das Reagens nicht empfindlich.

Nylander'sche Lösung, 100 g Natronlauge von 8 % Na_2O, 4 g Kaliumnatriumtartrat, 2 g Wismuthsubnitrat.

Oxalsaures Ammon, 1 : 25.

Quecksilberchlorid, 1 : 20.

Platinchlorid, muss sich klar in Alkohol lösen, 1 : 10.

Phosphorwolframsäure, 1 : 20.

Phenolphtaleïn in Alkohol 1 : 100.

Rhodankalium 1 : 20.

Rosolsäure, 1 in 100 bis 200 Alkohol.

Salzsäure, von 1,124 D.

Salpetersäure, muss frei von Salzsäure und farblos, frei von salpetriger Säure sein, von 1,2 D.

Salpetermischung, 2—3 T. KNO_3, 1 T. Na_2CO_3 purissimum siccum.

Schwefelsäure, hierunter ist, wenn nichts anderes bemerkt ist, stets eine Säure verstanden, welche 200 g concentrierte Schwefelsäure im Liter enthält.

Silbernitrat, 1 : 50.

Weinsäure, in Pulverform.

Anhang II:

Tabellen über das specifische Gewicht einiger Flüssigkeiten.

1. Natronlauge.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten		Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten	
	NaHO in g	Na_2O in g		NaHO in g	Na_2O in g
1,428	38,98	30,22	1,239	19,49	15,11
1,419	38,20	29,61	1,228	18,71	14,50
1,410	37,43	29,01	1,217	17,93	13,90
1,401	36,64	28,40	1,205	17,14	13,29
1,392	35,87	27,80	1,194	16,37	12,69
1,383	35,09	27,20	1,184	15,58	12,08
1,376	34,31	26,59	1,173	14,81	11,48
1,366	33.52	25.98	1,163	14,02	10.87
1,358	32,75	25,38	1,152	13,25	10,27
1,350	31,97	24,78	1,142	12,47	9,67
1,342	31,18	24,17	1,133	11,69	9,06
1,334	30,41	23,57	1,123	10.91	8,46
1,327	29,62	22,96	1,113	10,13	7,85
1,319	28,85	22,36	1,104	9,35	7,25
1,314	28,24	21,89	1,094	8,57	6,64
1,305	27,29	21,15	1,085	7,79	6,04
1,298	26,51	20,55	1,076	7,02	5,44
1,291	25,73	19,94	1,067	6,23	4,83
1,284	24,95	19,34	1,058	5,45	4,23
1,277	24,16	18,73	1,050	4,67	3,62
1,264	22,60	17,52	1.041	3,89	3,02
1.257	21,83	16,92	1,033	3,11	2,41
1,251	21,04	16,31	1,024	2,33	1,81
1,245	20.27	15,71	1,016	1,56	1,21

2. Kalilauge.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten KHO in g	100 g enthalten K_2O in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten KHO in g	100 g enthalten K_2O in g
1,634	57,5	48,3	1,190	21,4	18,0
1,580	53,2	44,7	1,162	18,6	15,6
1,53	49,4	41,5	1,134	15,7	13,2
1.483	45,8	38,5	1,108	12,9	10,8
1,438	42.1	35,4	1.083	10,1	8,4
1,397	38,9	32,7	1,067	8,2	6.9
1,357	35.9	30,2	1.060	7,4	6,2
1,320	32,7	27,5	1,052	6.4	5,4
1.285	29,8	25,0	1.045	5,6	4,7
1,252	27,0	22,7	1.037	4,5	3.8
1,220	24,2	20,3	1.022	2,6	2,2

3. Ammoniak.

Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g	Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g	Spec. Gew. bei 16°	100 g enthalten NH_3 in g
0,978	5,30	0,946	13,88	0,914	23,68
0,974	6,30	0,942	15,04	0,910	24,99
0.970	7,31	0,938	16.22	0,906	26.31
0,966	8,33	0,934	17,42	0,902	27.65
0,962	9,35	0,930	18,64	0,898	29.01
0,958	10,47	0,926	19,87	0,894	30.37
0,954	11,60	0,922	21,12	0,890	31.75
0,950	12,74	0,918	22,39	0,886	33,25

4. Salzsäure.

Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HCl in g
1.1910	38,738	1,1661	33.437	1,1389	28,136
1,1893	38,330	1,1641	33,029	1,1369	27,728
1,1875	37,923	1,1620	32,621	1,1349	27,321
1,1859	37,516	1,1599	32,213	1,1328	26,913
1,1846	37,108	1,1578	31,805	1,1308	26,505
1.1822	36,700	1,1557	31.398	1,1287	26,098
1,1802	36,292	1,1536	30.990	1,1267	25,690
1.1782	35,882	1,1515	30,582	1,1247	25,282
1,1762	35,476	1,1494	30,147	1,1226	24,874
1.1741	35,068	1,1473	29,767	1,1206	24,466
1,1721	34,660	1,1452	29.359	1.1185	24,058
1.1701	34,252	1,1431	28.951	1,1164	23,650
1,1681	33,845	1,1410	28,544	—	—

5. Salpetersäure.

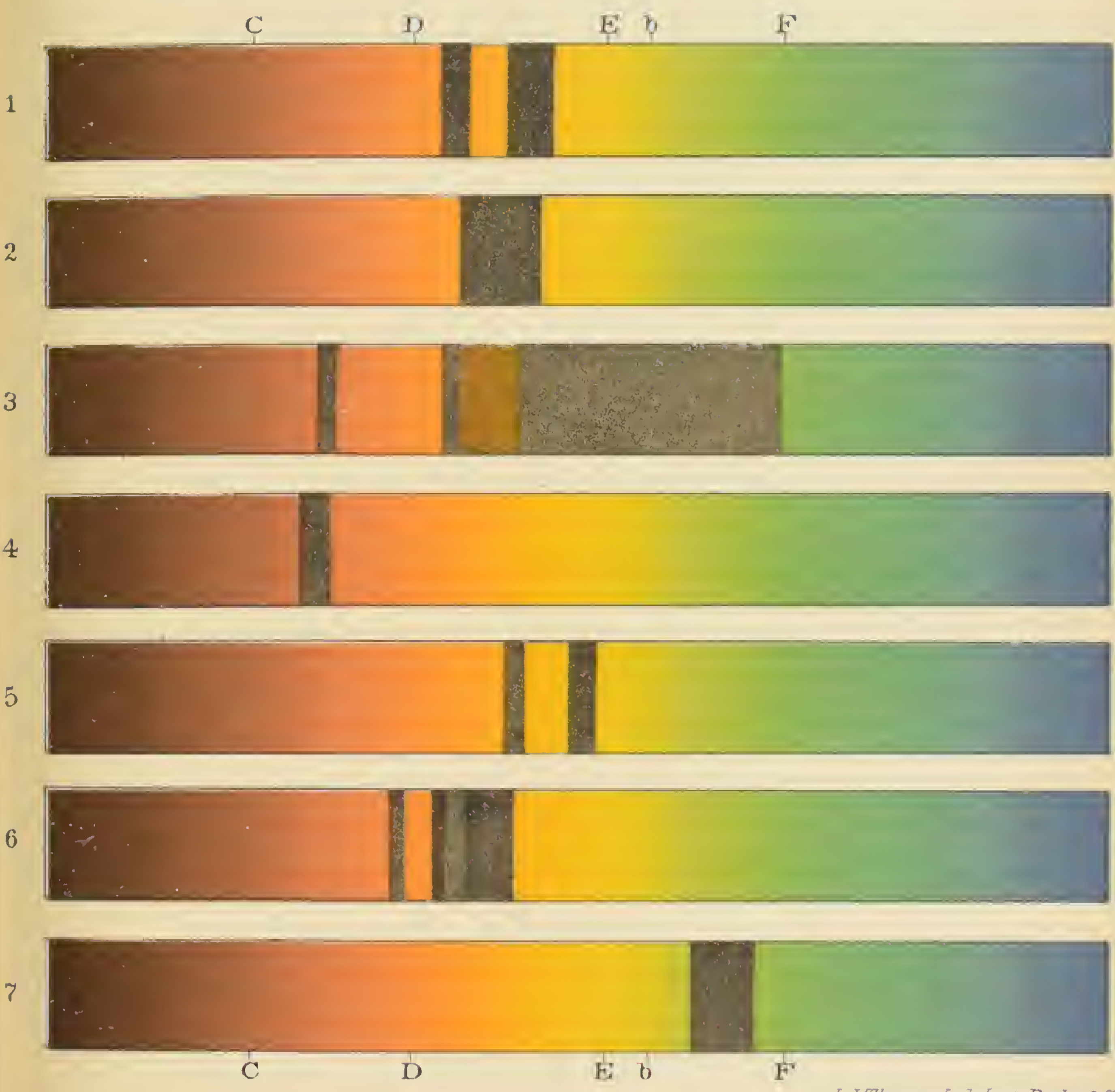
Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HNO_3 in g	100 g enthalten N_2O_5 in g	Spec. Gew. bei 15°	100 g enthalten HNO_3 in g	100 g enthalten N_2O_5 in g
1,520	97,00	83,14	1,363	58,00	49,71
1,509	94,00	80,57	1,346	55,00	47,14
1,499	91,00	78,00	1,335	53,00	45,40
1,488	88,00	75,43	1,317	49,97	42.83
1,477	85,00	72,89	1,298	47,18	40,44
1,467	82,00	70,28	1,274	43.53	37,31
1,456	79,00	67,71	1,251	40,00	34,28
1,442	75,00	64,28	1.225	36,00	30,89
1,432	72,39	62,05	1.198	32,00	27,43
1,419	69,20	59,31	1,185	30,00	25,71
1,405	66,00	56,57	1,179	29,00	24.85
1.393	63,59	54,50	1,172	28,00	24,00
1,374	60,00	51,43	—	—	—

6. Alkohol.

Spec. Gew. bei 15,6°	Volum-procente Tralles	Gewichts-procente	Spec. Gew. bei 15,6°	Volum-procente Tralles	Gewichts-procente
0,8941	68	60,38	0,8488	85	79,50
0,8917	69	61,42	0,8458	86	80,71
0,8892	70	62,50	0,8428	87	81,94
0,8867	71	63,58	0,8397	88	83,19
0.8842	72	64.66	0,8365	89	84,46
0,8817	73	65,74	0,8332	90	85,75
0,8791	74	66,83	0,8299	91	87,09
0,8765	75	67,93	0,8265	92	88,37
0,8739	76	69,05	0,8230	93	89,71
0,8712	77	70,18	0,8194	94	91,07
0,8685	78	71,31	0,8157	95	92,46
0,8658	79	72,45	0.8118	96	93,89
0,8631	80	73,59	0,8077	97	95,34
0,8603	81	74,74	0.8034	98	96,84
0,8575	82	75,91	0,7988	99	98,39
0,8547	83	77,09	0,7939	100	100
0.8518	84	78,29	—	—	—

Erklärung der Spectraltafel.

No. 1: Oxyhämoglobin.
No. 2: Reduciertes Hämoglobin.
No. 3: Methämoglobin (in neutraler resp. minimal alkalischer Lösung).
No. 4: Hämatin in saurer alkoholischer Lösung.
No. 5: Reduciertes Hämatin in alkalischer Lösung.
No. 6: Hämatoporphyrin in saurer Lösung.
No. 7: Urobilin.



I. J. Thomas, Lith. Inst., Berlin S. 53.

Alphabetisches Sachregister.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

U.

V.

W.

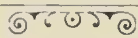
X.

Z.





Druck von L. Schumacher in Berlin N. 24.



Neuere medizinische Hand- und Lehrbücher

aus dem Verlage von **August Hirschwald** in Berlin.

Baruch, Prof. Dr. **Simon**, Hydrotherapie. Ihre physiologische Begründung und praktische Anwendung. Autorisierte deutsche Ausgabe von San.-Rat Dr. W. Lewin. gr. 8. 1904. 12 M.

v. **Bergmann**, Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. **Ernst** und Generalarzt Dr. **H. Rochs**, Anleitende Vorlesungen für den Operations-Cursus an der Leiche. Vierte erweiterte Auflage. I. Teil. gr. 8. M. 63 Ab. 1901. 5 M. — II. Tl. M. 76 Ab. 1903. Gbd. 4 M.

Binz, Geh. Rat Prof. Dr. **Carl**, Grundzüge der Arzneimittellehre. Ein klinisches Lehrbuch. Dreizehnte gemäss dem neuesten Deutschen Arzneibuche umgearbeitete Aufl. gr. 8. 1901. 5 M.

du Bois-Reymond's, Emil, Vorlesungen über die Physik des organischen Stoffwechsels. Herausgegeben von Privatdozent Dr. R. du Bois-Reymond. 8. Mit 26 Textfiguren. 1900. 6 M.

du Bois-Reymond, Priv.-Dozent Dr. **R.**, Spezielle Muskelphysiologie oder Bewegungslehre. gr. 8. 1903. 8 M.

Bukofzer, Dr. **M.**, Die Krankheiten des Kehlkopfes. gr. 8. 1903. 4 M. 60 Pf.

Buttersack, Ober-Stabsarzt Dr., Nichtarzneiliche Therapie innerer Krankheiten. Skizzen für physiologisch denkende Aerzte. 8. Zweite Auflage. Mit 8 Textfiguren. (Bibliothek von Coler-Schjerning, Bd. III.) 1903. Gbd. 4 M. 50 Pf.

Davidsohn, Dr. **H.**, Die Technik der physikalischen Heilmethoden. I. Teil. Die Technik der Hydrotherapie. gr. 8. Mit 155 Textfiguren. 1906. 4 M.

Ehrlich, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **P.**, Gesammelte Arbeiten zur Immunitätsforschung. gr. 8. Mit 12 Fig. 1904. 17 M.

Engel, Dr. **C. S.**, Leitfaden zur klinischen Untersuchung des Blutes. gr. 8. Zweite Auflage. Mit 10 Textfiguren und 4 Buntdrucktaf. 1902. 5 M.

Ewald, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **C. A.**, Handbuch der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnungslehre. Ergänzungsheft 1901 zur dreizehnten Auflage. Auf Grundlage des Arzneibuchs für das Deutsche Reich. IV. Ausgabe mit Berücksichtigung der neuesten Arzneimittel. gr. 8. 1901. 2 M. 40 Pf. (13. Aufl. 1898 mit Ergänzungsheft 1901. 22 M. 40 Pf.)

— — Klinik der Verdauungskrankheiten. I. Die Lehre von der Verdauung. Dritte neu bearb. Auflage. gr. 8. 1890. 7 M. — II. Die Krankheiten des Magens. Dritte neu bearb. Auflage. gr. 8. Mit 34 Holzschn. 1893. 14 M. — III. Die Krankheiten des Darms und des Bauchfells. gr. 8. M. 75 Textfig. 1902. 14 M.

Gerhardt, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **C.**, Die Therapie der Infektionskrankheiten. In Verbindung mit den Oberstabsärzten Dr. Grawitz, Dr. Hertel, Dr. Ilberg, Dr. Landgraf, Dr. Schultzen, den Stabsärzten Dr. Dorendorf, Dr. Schulz, Dr. Stuertz, Dr. Widenmann und Prof. Dr. Martius. (Bibliothek von Coler-Schjerning, Bd. X.) gr. 8. M. Kurven i. Text. 1902. 8 M.

Greeff, Prof. Dr. R., Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung des Auges. Zweite Auflage. 8. Mit 5 Textfiguren. 1901. Gebd. 3 M. 20 Pf.

— — Die pathologische Anatomie des Auges. gr. 8. I. Hälfte. Mit 2 lithographischen Tafeln und 76 Textfig. 1902. 7 M. — II. Hälfte. I. Tl. Mit 3 lith. Taf. und 71 Textfig. 1903. 7 M. — II. Hälfte. II. Tl. M. 2 Taf. u. 55 Textfig. 1905. 4 M.

Guttmann's, Dr. **Paul**, Lehrbuch der klinischen Untersuchungs-Methoden für die Brust- und Unterleibsorgane, herausgegeben von Priv.-Doz. Dr. **Felix Klemperer.** Neunte verbesserte und vermehrte Auflage. gr. 8. 1904. 10 M.

Henoch, Geh. Rat Prof. Dr. **Ed.**, Vorlesungen über Kinderkrankheiten. Ein Handbuch für Aerzte und Studierende. Elfte Aufl. gr. 8. 1903. 17 M.

Hermann, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **L.**, Lehrbuch der Physiologie. Dreizehnte durchgehends umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Mit 245 Holzschn. 1905. 16 M.

Hiller, Oberstabsarzt, Privatdozent Dr. **A.**, Die Gesundheitspflege des Heeres. Leitfaden für Offiziere, Sanitätsoffiziere und Studierende. gr. 8. Mit 138 Textfig. 1905. 8 M.

Hoche, Prof. Dr. **A.**, Handbuch der gerichtlichen Psychiatrie. Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Aschaffenburg, Privatdozent Dr. E. Schultze und Prof. Dr. Wollenberg herausgegeben. gr. 8. 1901. 20 M.

Hoppe-Seyler's weil. Prof. Dr. **Felix**, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse für Aerzte und Studierende bearbeitet von Prof. Dr. H. Thierfelder. gr. 8. Siebente Auflage. Mit 18 Textfig. und 1 Spektraltafel. 1903. 16 M.

Hueppe, Prof. Dr. **Ferd.**, Handbuch der Hygiene. gr. 8. Mit 210 Abbild. 1899. 13 M.

Israel, Prof. Dr. **O.**, Practicum der pathologischen Histologie. Leitfaden für Studierende und Aerzte. Zweite vermehrte Auflage. gr. 8. Mit 158 Textfig. und 7 Tafeln. 1893. 15 M.

— — Elemente der pathologisch-anatomischen Diagnose. Anleitung zur rationellen anatom. Analyse. 8. Zweite Aufl. Mit 21 Fig. 1900. 3 M.

Kern, Generalarzt Dr. **B.**, und Oberstabsarzt Dr. **R. Scholz**, Sehproben-Tafeln. Mit besond. Berücksicht. des militärärztlichen Gebrauchs. Zweite Aufl. 7 Taf. u. Text in einer Mappe. 1906. 3 M.

Klemperer, Prof. Dr. **G.**, Grundriss der klinischen Diagnostik. Zwölfte verbesserte und vermehrte Auflage. 8. Mit 64 Abbildungen. 1905. Gebd. 4 M.

— — **Lehrbuch der inneren Medizin** für Aerzte und Studierende. In drei Bänden. gr. 8. I. Band. 1905. 15 M.

König, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **Franz**, Lehrbuch der speziellen Chirurgie. Für Aerzte und Studierende. gr. 8. In drei Bänden. Achte Auflage. I. Bd. Mit 145 Holzschnitten. 1904. 15 M. — II. Bd. Mit 126 Holzschnitten. 1904. 17 M. — III. Bd. Mit 158 Holzschnitten. 1905. 17 M.

König's Lehrbuch der Chirurgie für Aerzte u. Studierende. **IV. Band.** Allgemeine Chirurgie. Zweite Auflage vollständig neu bearbeitet von Prof. Dr. **Otto Hildebrand**, Direktor der chirurgischen Universitätsklinik und Poliklinik der Kgl. Charité zu Berlin. gr. 8. Mit 361 Abbildungen. 1905. 21 M.

Kossmann, Prof. Dr. **R.**, Allgemeine Gynaekologie. gr. 8. Mit 51 Abb. 1903. 16 M.

Leo, Prof. Dr. **H.**, Arzneiverordnungen, diätetische und hygienische Vorschriften für die Praktikanten der medizinischen Poliklinik. 8. 1903. 80 Pf.

Lewin, Prof. Dr. **L.** und Oberstabsarzt Dr. **H. Guillery**, Die Wirkungen von Arzneimitteln und Giften auf das Auge. Handbuch für die gesamte ärztliche Praxis. I. Bd. gr. 8. Mit 85 Textfig. 1905. 22 M. — II. Bd. Mit 14 Textfig. 1905. 26 M.

Marx, Stabsarzt Dr. **E.**, Die experimentelle Diagnostik, Serumtherapie und Prophylaxe der Infektionskrankheiten. 8. Mit 1 Textfig. u. 2 lithogr. Taf. (Bibliothek von Coler-Schjerning, XI. Bd.) 1902. 8 M.

May, Dr. **Ch. H.**, Grundriss der Augenheilkunde. Autorisierte deutsche Ausgabe für deutsche Studierende und Aerzte bearbeitet von Dr. E. H. Oppenheimer. 8. Mit 13 Farbendrucktafeln und 91 Textfiguren. 1903. 6 M.

Meyer, Prof. Dr. **George**, Erste ärztliche Hilfe bei plötzlichen Erkrankungen und Unfällen. In Verbindung mit Exc. Wirklichem Geh. Rat Dr. E. von Bergmann, weil. Geh. Med.-Rat Prof. Dr. C. Gerhardt, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. O. Liebreich in Berlin und Prof. Dr. A. Martin in Greifswald bearbeitet und herausgegeben. Zweite Auflage. 8. Mit 4 Textfiguren. 1905. 8 M.

Munk's, Prof. Dr. **Imm.**, Lehrbuch der Physiologie des Menschen und der Säugetiere für Studierende und Aerzte bearbeitet von Prof. Dr. **P. Schultz**. Siebente Auflage. gr. 8. Mit 153 Holzschnitten. 1905. 14 M.

Neimann, Dr. **W.**, Grundriss der Chemie. Für Studierende bearbeitet. 8. 1905. 7 M.

von Noorden, Prof. Dr. **C.**, Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels. Unter Mitwirkung von A. Czerny (Breslau), Carl Dapper (Kissingen), Fr. Kraus (Berlin), O. Loewi (Wien), A. Magnus-Levy (Berlin), M. Matthes (Köln), L. Mohr (Berlin), C. Neuberg (Berlin), H. Salomon (Frankfurt), Ad. Schmidt (Dresden), Fr. Steinitz (Breslau), H. Strauss (Berlin), W. Weintraud (Wiesbaden). gr. 8. **Zweite** Auflage. I. Band. 1906. 26 M.

Orth, Prof. Dr. **Joh.**, Pathologisch-anatomische Diagnostik, nebst Anleitung zur Ausführung von Obduktionen sowie von pathologisch-histologischen Untersuchungen. Sechste durchgesehene und vermehrte Auflage. gr. 8. Mit 411 Abbildungen. 1900. 16 M.

— — Erläuterungen zu den Vorschriften für das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen. gr. 8. 1905. 2 M.

Pappenheim, Dr. **A.**, Grundriss der Farbchemie zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten. gr. 8. 1901. 11 M.

Posner, Prof. Dr. **Carl**, Diagnostik der Harnkrankheiten. Vorlesungen zur Einführung in die Pathologie der Harnwege. 8. Dritte Auflage. Mit 54 Abbildungen und einem symptomatologischen Anhang. 1902. 4 M.

— — Therapie der Harnkrankheiten. Vorlesungen für Aerzte und Studierende. Dritte neu bearbeitete Auflage. 8. Mit 19 Abbildungen. 1904. 4 M.

Richter, Privatdozent Dr. **Paul Friedr.**, Stoffwechsel und Stoffwechselkrankheiten. Einführung in das Studium der Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels für Aerzte und Studierende. gr. 8. 1906. 8 M.

Schmidt, Prof. Dr. **Ad.**, Lehrbuch der allgemeinen Pathologie und Therapie innerer Krankheiten. gr. 8. Mit 15 Textfiguren. 1903. 10 M.

Schmidt, Prof. Dr. **Ad.**, und Priv.-Dozent Dr. **J. Strasburger**, Die Faeces des Menschen im normalen und krankhaften Zustande mit besonderer Berücksichtigung der klinischen Untersuchungsmethoden. Zweite neu bearbeitete und erweiterte Auflage. gr. 8. Mit 15 lithogr. Tafeln und 6 Textfig. 1905. 20 M.

Schmidt, Dr. **H. E.**, Kompendium der Röntgentherapie. 8. Mit 22 Abb. 1904. 1 M. 20 Pf.

Schmidtmann, Geh. Ober-Med.-Rat Prof. Dr. **A.**, Handbuch der gerichtlichen Medizin. Herausgegeben unter Mitwirkung von Prof. Dr. A. Haberda in Wien, Prof. Dr. Kockel in Leipzig, Prof. Dr. Wachholz in Krakau, Prof. Dr. Puppe in Königsberg, Prof. Dr. Ziemke in Halle, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Ungar in Bonn, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Siemerling in Kiel. **Neunte** Auflage des Casper-Liman'schen Handbuches. Erster Band. gr. 8. Mit 40 Textfig. 1905. 24 M.

Sonnenburg, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **Ed.** und Dr. **R. Mühsam**, Kompendium der Operations- und Verbandstechnik. I. Teil. Allgemeine Operationstechnik, Verbandstechnik. 8. Mit 150 Abbildungen im Text. 1903. 4 M. — II. Teil. Spezielle Operationstechnik. 8. Mit 194 Textfiguren. 1903. 6 M. (Bibl. von Coler-Schjerning, XV./XVI. Bd.)

Stechow, Generalarzt Dr. **J. F. W.**, Das Röntgenverfahren mit besonderer Berücksichtigung der militärischen Verhältnisse. (Bibliothek von Coler-Schjerning, XVIII. Bd.) 8. Mit 91 Abbildungen. 1903. Gebunden. 6 M.

Trautmann, Geh. Med.-Rat Prof. Dr., Leitfaden für Operationen am Gehörorgan. 8. Mit 37 Textfiguren. (Bibl. von Coler-Schjerning, Bd. IV.) 1901. 4 M.

Vorstädter, Dr. **L.**, Synoptische Tafeln zur Diagnostik der Herzklappenfehler nebst anatomisch-physiologischen Schemata des Zirkulationsapparates für Aerzte und Studierende bearbeitet. Text kl. 8 und 5 Tafeln mit 27 kolorierten Schemata, darunter ein transparentes und ein verschiebbares zur automatischen Einstellung der Diagnosen. In einer Mappe. 1901. 8 M.